

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie électrique et génie informatique

ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DU POSITIONNEMENT DE NANOTUBES DE CARBONE PAR DIÉLECTROPHORÈSE POUR LA FABRICATION DE CAPTEURS CHIMIQUES EN MILIEU LIQUIDE

Thèse de doctorat en cotutelle entre l'Université de Sherbrooke et l'École Centrale de Lyon
Spécialité : génie électrique

Arbi MAALAOUI

Jury : Dominique DROUIN (directeur)
Jean Pierre CLOAREC (directeur)
Marie FRENEA ROBIN (co-directrice)
Paul CHARETTE (co-directeur)
Maxime DARNON
Jérémie GRISOLIA
France LE BIHAN
Jonathan GENEST

À mes parents

RÉSUMÉ

Du fait de leurs propriétés électriques remarquables, les nanotubes de carbone (NTCs) à simple paroi suscitent un intérêt croissant pour le développement de capteurs chimiques en milieu liquide. Cependant, le contrôle de leur positionnement sur des surfaces micro ou nano-structurées pour permettre leur utilisation au sein de structures de type transistor ou chemiresistor reste un défi à relever.

Les travaux décrits dans ce manuscrit portent sur l'adressage de NTCs par diélectrophorèse (DEP) entre des électrodes métalliques en vue de leur application pour la mesure de pH en configuration chemiresistor. Dans un premier temps, nous avons cherché à étudier l'influence des paramètres de la DEP (durée d'application du champ, fréquence, intensité, etc.) sur la structure des assemblages de NTCs obtenus. Afin d'expliquer ces résultats expérimentaux, les contributions respectives des différentes forces en jeu ont été étudiées à l'aide de modélisations par éléments finis sous Comsol. Nous avons ensuite cherché à caractériser les structures à base de NTCs obtenues par microscopie électronique à balayage ainsi que par des mesures de résistance à l'air, ceci afin d'établir un premier lien entre les conditions d'élaboration et les caractéristiques obtenues.

La possibilité d'employer les dispositifs pour la mesure de pH, a ensuite été évaluée. Des mesures courant-tension effectuées en milieu liquide ont permis de montrer que les capteurs à base de NTCs assemblés entre des électrodes d'or étaient sensibles à la variation du pH de la solution. D'autres mesures réalisées à pH constant et conductivité variable visant à évaluer la sélectivité du capteur ont montré que le capteur était également sensible aux variations de conductivité. Finalement, l'étude de l'évolution fréquentielle de l'impédance du capteur tend à montrer qu'une sélectivité au pH peut être favorisée par un choix judicieux de la fréquence d'utilisation.

Mots clés : Diélectrophorèse, nanotubes de carbone mono paroi, capteur en milieu liquide, chemiresistor, mesure de pH.

ABSTRACT

Due to their remarkable electrical properties, Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) are attracting increasing interest in the development of chemical sensors in liquid medium. However, controlling of their position on micro or nano-structured surfaces, in order to allow their integration in transistors or chemiresistor structures, remains a challenge.

The work described here, deals with the addressing of SWNTs by dielectrophoresis (DEP) between metal electrodes and their application to pH measurement in chemiresistor configuration. Firstly, we studied the influence of the DEP's parameters (field application time, frequency, intensity, etc.) on the structure of the SWNTs assemblies. To explain these experimental results, the respective contributions of the different forces involved were studied using finite element modeling under Comsol. Then, the structures based on SWNTs obtained were characterized by Scanning Electron Microscopy as well as by air resistance measurements, in order to establish a first link between elaboration conditions and obtained characteristics.

The suitability of the devices for pH measurement was then evaluated. Current-voltage measurements in a liquid medium showed that the SWNTs based sensors assembled between gold electrodes, were sensitive to the variation of the pH of the solution. Further measurements, performed at constant pH and variable conductivity, showed that the sensor was also sensitive to change in conductivity. Finally, the study of the sensor impedance indicates that a selectivity to the pH can be favored by a judicious choice of the frequency range.

Keywords : Dielectrophoresis, single walled carbon nanotubes, sensor in liquid medium, chemiresistor, pH measurement

REMERCIEMENTS

« La persévérance est la clé de la réussite »

- *Proverbe grec* -

Je commence tout d'abord par remercier mes encadrants Jean Pierre Cloarec, Marie Frénea-Robin, Dominique Drouin et Paul Charette. Merci de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un projet de recherche dans un cadre international ainsi que le temps que vous m'aviez consacré pour mener à bien mes travaux.

Je remercie également les membres de jury Maxime Darnon, Jérémie Grisolia, France Le Bihan et Jonathan Genest d'avoir accepté l'évaluation de mes travaux de thèse.

Je remercie particulièrement Naoufel Haddour et Serge Ecoffey qui se sont toujours montrés à l'écoute et très disponibles tout au long de la réalisation de mes travaux ainsi que les discussions pour l'avancement de ma thèse.

Je souhaiterais remercier les équipes d'enseignement de l'Université de Sherbrooke et de l'École Centrale de Lyon de m'avoir donné l'opportunité d'exercer le métier d'enseignant.

Un grand merci aux staffs techniques et administratifs sur les deux sites (Français et Québécois).

Je remercie aussi les copains : Meriem, Johan, Hassan, Quentin, Cécile, Laure, Anjali, Marion, Arthur, Khaled, Sébastien, Bassem, Julien. M, Julien. H, Edith, Christian. V, Ousainou, Bruno, Yosri, Arsène, Mouawad, Ahmed, Riccardo, Gérard, Adrien. Espérons vous voir bientôt ! (J'en oublie certainement encore et je m'en excuse).

Finalement, je remercie mes parents, mes frères, sœurs et Khouloud de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de cette expérience.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1	Introduction	1
1.1	Contexte et problématique.....	1
1.2	Plan du document	2
Chapitre 2	Etat de l’art	4
2.1	Introduction	4
2.2	Les nanotubes de carbone : Structures et propriétés exceptionnelles.....	4
2.2.1	Structures des NTCs.....	4
2.2.2	Découverte.....	6
2.2.3	Propriétés électriques des NTCs.....	7
2.3	Généralités sur les capteurs chimiques.....	8
2.3.1	Définition.....	8
2.3.2	Structure d’un capteur	8
2.3.3	Caractéristiques métrologiques d’un capteur	10
2.3.4	Différents types de capteurs chimiques	12
2.4	Méthodes de fabrication de dispositifs à base de nanotubes de carbone.....	17
2.4.1	Croissance de NTCs alignés par CVD (<i>Chemical Vapor Deposition</i>).....	17
2.4.2	Assemblage par dépôt de NTCs en suspension	18
2.4.3	Assemblage par voie électrique.....	21
2.5	Les capteurs chimiques à base de nanomatériaux	34
2.5.1	Les capteurs de gaz.....	35
2.5.2	Les capteurs en phase liquide	37
2.6	Conclusion.....	40

Chapitre 3 Etude et caractérisation de nanotubes de carbone assemblés par diélectrophorèse..... 41

3.1	Introduction	41
3.2	Méthodologies expérimentales.....	41
3.2.1	Description des électrodes employées.....	42
3.2.2	Modélisation par éléments finis.....	43
3.2.3	Fabrication des microélectrodes	50
3.2.4	Dispersion de NTCs	51
3.2.5	Alignement de NTCs par DEP	52
3.2.6	Caractérisation morphologique	55
3.2.7	Caractérisation électrique	55
3.2.8	Résumé : de la fabrication jusqu'à la caractérisation	57
3.3	Résultats et discussion.....	58
3.3.1	Système d'électrodes utilisé pour l'assemblage de NTCs par DEP	58
3.3.2	Modélisation de la distribution du champ électrique par élément finis.....	59
3.3.3	Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la fréquence	61
3.3.4	Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la durée d'application du champ.....	69
3.3.5	Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la largeur du gap inter-électrodes	71
3.3.6	Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la concentration en NTCs de la solution..	74
3.3.7	Etude quantitative de l'assemblage de NTCs par DEP	76
3.3.8	Mesure à l'air de la résistance électrique des échantillons obtenus.....	79
3.4	Conclusion.....	85

Chapitre 4 Etude des caractéristiques électriques des capteurs à base de NTCs assemblés par DEP en milieu liquide 86

4.1	Introduction	86
4.2	Méthodologies expérimentales.....	86
4.2.1	Mesures électriques sous pointes I (V) en milieu liquide.....	86

4.2.2	Extraction des paramètres décrivant la réponse électrique des capteurs en milieu liquide à partir des mesures $I(V)$	88
4.2.3	Mesures par spectroscopie d'impédance en milieu liquide	89
4.3	Résultats et discussion.....	92
4.3.1	Influence du pH à conductivité constante sur les caractéristiques $I(V)$ mesurées pour les électrodes en or reliées par des NTCs	92
4.3.2	Discussion générale sur le comportement des capteurs à base d'électrodes en or	97
4.3.3	Influence du pH à conductivité constante sur les caractéristiques $I(V)$ mesurées pour les électrodes en titane reliées par des NTCs.....	100
4.3.4	Discussion générale sur le comportement des capteurs à base d'électrodes en titane.....	103
4.3.5	Etude de la sélectivité du capteur	104
4.4	Conclusion.....	112
Chapitre 5	Conclusion et perspectives.....	114
Annexe A	Procédé de fabrication de microélectrodes	118
Annexe B	Distribution de la cartographie des lignes de champ	120
Annexe C	Préparation de solutions à différentes valeurs de pH, à conductivité constante et inversement	121
	Liste des références	123

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Représentation de la structure (de gauche à droite): une feuille de graphène, un nanotube de carbone mono-feuillet et un nanotube de carbone multi-feuillet ¹⁰	5
Figure 2-2: (a) Schéma des vecteurs chiraux.(b) Différents types de NTCs obtenus après l'enroulement de la feuille de graphène ¹¹	6
Figure 2-3: (a), (b) et (c) Premières images de MWNTs synthétisés par décharge électrique ¹² . (d) nanotube de carbone monoparoi (SWNT) ¹³	6
Figure 2-4: (a) Représentation du type de NTC suivant sa chiralité. (b) Structure de bande de NTC semi-conducteur et métallique (en pointillé) ¹⁵	7
Figure 2-5: Structure d'un capteur.	9
Figure 2-6: Courbe de calibration d'un capteur. Les définitions détaillées pour les Limites Inférieures et Supérieures de Détection (LID, LSD) sont données dans l'article d'Armbruster et al. ¹⁹ et l'IUPAC ¹⁸	11
Figure 2-7: Transistor MOS. (a) structure ; b) représentation du canal (n) dans le transistor polarisé ; c) exemple de caractéristiques statiques ²⁰	13
Figure 2-8: ISFET: a) structure et montage de mesure ; b) exemple d'influence du pH sur une caractéristique statique ²⁰	16
Figure 2-9: (a) Illustration de la structure d'un capteur de type « chemiresistor » en présence des analytes ; (b) Exemple de la variation de la résistance suite au contact entre les analytes et le matériau sensible.	16
Figure 2-10: Images MEB de NTCs synthétisés avec la méthode CVD. Configuration (a) horizontale ²⁵ (b) verticale ²⁶	18
Figure 2-11: (a) Illustration du procédé de fabrication d'un FET à partir d'un film de NTCs déposé par simple dépôt de gouttes ²⁸ (b)Dépôt de gouttes contenant des NTCs sur des motifs prédéfinis par photolithographie ²⁹ (c) Image MEB d'un film de NTCs après évaporation de la goutte ²⁹ (d) Exemple d'un FET fabriqué suivant les étapes décrites en (a) ²⁸	19
Figure 2-12: Image MEB des MWNTs déposés par pulvérisation ³⁰	20
Figure 2-13: Image AFM: Surface de SiO ₂ fonctionnalisée (a) avec -CH ₃ et (b) avec -NH ₂ après immersion durant 10 min dans une solution de SWNT/DMF. (c) Etapes du processus de positionnement sélectif du SWNT. (d) SWNT placé entre deux électrodes en or ³¹	21
Figure 2-14: Illustration de la polarisation d'un nanotube de carbone sous l'effet d'un champ électrique non-uniforme.	22
Figure 2-15: Principe de l'électroosmose AC. (a) Double couche électrique à l'interface entre un électrolyte et la surface d'un solide. (b) Evolution du potentiel électrique à partir de l'interface (solide/liquide) jusqu'au liquide. (c) Vitesse du flux électroosmotique en fonction de la fréquence à différentes hauteurs à partir des bords des électrodes ³⁶ . (d) Trajectoire du fluide sous l'effet de l'électro-osmose ³⁷ . (e) Mise en mouvement des charges de la double couche sous l'effet de la composante tangentielle du champ électrique ³⁷ . (f) Evolution de la vitesse moyenne du flux électroosmotique selon la conductivité du milieu ³⁸	25
Figure 2-16: Sens d'écoulement du fluide (a) $f < f_c$, (b) $f > f_c$	26
Figure 2-17: : Bilan des forces agissant sur un NTC en milieu liquide.	29
Figure 2-18: Images AFM de SWNTs positionnés par DEP avec une concentration de (a) 1000 ng/mL, (b) 100 ng/ml et (c) 10 ng/ml ⁹	30

LISTE DES FIGURES

Figure 2-19: Etude de l'assemblage de SWNTs à potentiel constant $V_{pp}=3$ V et à différentes fréquences (a) 100kHz, (b) 1MHz, (c) 10 MHz et (d) 100MHz ⁴¹ .	31
Figure 2-20: Simulation de la distribution du champ électrique autour de deux NTCs (a) de mêmes longueurs et (b) de longueurs différentes ⁴² .	32
Figure 2-21 : Images MEB de SWNTs assemblés par DEP entre des électrodes de forme (a) rectangulaire ⁴⁴ (b) arrondie ⁴⁵ et (c) pointue ⁴⁶ .	32
Figure 2-22: (a) Méthode de caractérisation électrique du dispositif. (b) Dépôt de la deuxième couche de métal à partir des extrémités du SWNT. (c) Evolution de la résistance mesurée avant recuit, après recuit et après le deuxième dépôt de métal ⁴⁷ .	33
Figure 2-23: Assemblage de NTCs par DEP couplée aux effets capillaires. (a) Dispositif mis en place pour le dépôt contrôlé des NTCs. (b) Film de NTCs positionnés par cette méthode ⁴⁸ .	34
Figure 2-24: Configuration (A) Chemiresistor (B) CHEMFET. Les électrodes sont reliées par un matériau sensible aux gaz ⁴⁹ .	35
Figure 2-25: (a) Image AFM du capteur de gaz constitué d'un SWNT entre 2 électrodes. Réponse du capteur suite à son exposition aux gaz (b) NO ₂ (c) NH ₃ ⁵⁰ .	36
Figure 2-26: Capteur obtenu à partir d'un film de NF-Si. (a) Illustration de la structure du capteur, (b) Réponse électrique du capteur après son exposition à différentes concentrations de gaz NO ₂ ⁵¹ .	36
Figure 2-27: (a) Image MEB du capteur de pH à base de SWNT-COOH (b) Variation de la résistance en fonction du temps pour plusieurs valeurs de pH ⁵³ .	38
Figure 2-28: (a) Schéma de principe du biocapteur à base de nanotubes de carbone (b) réponse électrique du capteur après son exposition aux différentes concentration de protéines ⁵⁶ . (c) Image MEB du biocapteur à base d'un seul nanofil de silicium (d) Evolution de la conductance du capteur avant et après l'attachement du virus (position 2 et 5) ⁶¹ .	39
Figure 3-1: (a) Cellule utilisée pour l'assemblage de NTCs, constituée de 15 électrodes en regard. (b) Zoom sur 3 paires d'électrodes de (a). (c) Vue agrandie de l'espace inter-électrodes.	43
Figure 3-2: Modèle physique en 3D utilisé pour le calcul de la distribution du champ électrique dans l'espace inter-électrodes.	44
Figure 3-3: Maillage du modèle physique.	45
Figure 3-4: Définition des conditions aux limites.	46
Figure 3-5: (a) Modèle simplifié 2D étudié consistant à se ramener au cas d'électrodes parallèles. (b) Modèle utilisé pour les simulations (plan normal aux électrodes). (c) Représentation des électrodes effectivement utilisées pour l'assemblage des NTCs par DEP. Le trait en pointillé représente la section étudiée pour l'étude en 2D.	47
Figure 3-6: Conditions aux limites utilisées pour le calcul des forces hydrodynamiques et diélectrophorétique. Module AC/DC (rouge), Module Transfert de chaleur dans les solides (bleu ciel) et Module Flux laminaire (spf) (vert).	49
Figure 3-7: Etapes technologiques de fabrication des systèmes d'électrodes.	50
Figure 3-8: Procédé de dispersion des NTCs. (a) Dispersion à l'aide d'une sonde à ultrasons (b) Grossissement de (a), (c) solution de NTCs avant et (d) après la dispersion.	52
Figure 3-9: Dispositif expérimental utilisé pour l'assemblage des NTCs comprenant un générateur de tension, un oscilloscope et un système de pointes rétractables.	53
Figure 3-10: Illustration des étapes suivies pour l'étude de l'impact de différents paramètres sur l'assemblage de NTCs par DEP.	54
Figure 3-11: Illustration de la préparation d'une cellule d'électrodes après le dépôt de NTCs par DEP en vue des caractérisations électriques.	56

LISTE DES FIGURES

Figure 3-12: Courbes types illustrant la méthode suivie pour le calcul des résistances du système pour des NTCs assemblés entre des électrodes (a) en or (b) en titane.	56
Figure 3-13: Résumé des différentes étapes suivies allant de la fabrication des électrodes jusqu'à leur caractérisation.	57
Figure 3-14: (a) Systèmes d'électrodes en titane déposés sur un substrat de silicium oxydé par évaporation thermique. (b) 4 cellules d'électrodes isolées après l'étape de découpe qui seront utilisées pour assembler les NTCs par DEP.	58
Figure 3-15: Tracé du potentiel pour différentes valeurs de H : (a) 50 μm ; (b) 150 μm	59
Figure 3-16: Evolution du potentiel dans l'espace inter-électrodes (plan $z=0$).	60
Figure 3-17: Tracé de l'intensité de la norme du champ électrique dans le plan des électrodes (Tension appliquée = 3 Vpp, fréquence = 1 MHz, distance inter-électrodes = 5 μm).	60
Figure 3-18: Partie réelle du facteur Clausius-Mossotti des SWNT métalliques et semiconducteurs en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de conductivités du milieu.	63
Figure 3-19: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or : temps de DEP=1 min 30s, 3Vp - p, [CNT] = 100 $\mu\text{g/ml}$, gap = 5 μm	65
Figure 3-20: Simulation des différentes forces présentes lors de l'assemblage de NTCs par champ électrique aux fréquences suivantes : 1 kHz, 50 kHz, 1 MHz et 10 MHz. La conductivité du milieu est ici fixée à 14 mS/m, correspondant à la dispersion de 100 $\mu\text{g/ml}$. Les flèches rouges indiquent la direction des écoulements.	67
Figure 3-21: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or, $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3\text{V}$, [CNT] = 100 $\mu\text{g/ml}$, gap = 5 μm pour une durée d'action de la DEP de 3 s / 6 s / 30 s / 1 min / 1 min 30s.	70
Figure 3-22: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en titane : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3$, [CNT] = 100 $\mu\text{g/ml}$, gap = 5 μm et pour une durée d'action de la DEP de 3 s / 6 s.	71
Figure 3-23 : Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3$, [CNT] = 100 $\mu\text{g/ml}$, gap = 3 μm et pour des durées d'action de la DEP de 3 s et 6 s.	72
Figure 3-24: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en titane : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3$, [CNT] = 100 $\mu\text{g/ml}$, gap = 3 μm et pour des durées d'action de la DEP de 3 s et 6 s.	73
Figure 3-25: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3$, [CNT] = 10 $\mu\text{g/ml}$, gap = 5 μm et pour un temps de DEP de 3 s / 6 s / 30 s / 1 min / 1 min 30s.	75
Figure 3-26: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en titane : : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3\text{V}$, [CNT] = 10 $\mu\text{g/ml}$, gap = 5 μm et pour un temps de DEP de 3 s jusqu'à 1 min / 1 min 30s.	76
Figure 3-27: Exemples de traitement d'image avec ImageJ pour le calcul de la surface occupée par de NTCs, pour des images MEB (a) et (b) d'un film de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or et (c) et (d) d'un film de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en titane.	77
Figure 3-28: Surface occupée par les SWNT-COOH/Longueur du gap ; pour $f = 1\text{MHz}$, $V_{pp}=3\text{V}$ et pour différentes durées d'application du champ.	78
Figure 3-29: Caractéristiques I(V) à l'air de NTCs assemblés par DEP entre deux électrodes en or pour un temps de DEP de (a) 3s (b) 6s.	80
Figure 3-30: Résistance à l'air de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or.	81

LISTE DES FIGURES

Figure 3-31: Caractéristiques I (V) à l'air de NTCs assemblés par DEP entre deux électrodes en titane pour un temps de DEP de (a) 3s (b) 6s.....	82
Figure 3-32: Résistance de contact à l'air de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en titane.....	83
Figure 4-1: (a) Principe de mesure de la caractéristique courant-tension d'un capteur à base de NTCs avec la méthode 4 pointes en milieu liquide. (b) Photo du dispositif de mesure.	87
Figure 4-2: Courbes types illustrant la méthode suivie pour étudier la réponse électrique des capteurs en milieu liquide. (a) Réponse électrique I (V) du capteur pour différents pH. Les rectangles en pointillés correspondent aux tensions choisies pour extraire le courant (0.2 V et 1 V). (b) Réponse $I = f(\text{pH})$ du capteur : Variation du courant pour V fixée (ici $V = 1 \text{ V}$) en fonction du pH des solutions tampons.....	88
Figure 4-3: Illustration du montage utilisé pour la caractérisation du capteur par spectroscopie d'impédance. E.T : Electrode de travail ; E.R : Electrode de référence ; C.E : Contre-électrode.	90
Figure 4-4: Caractéristiques I (V) typiques d'un capteur en or (a) et d'un capteur en titane (b) sans NTCs à l'air (courbes noires) et après exposition aux solutions de pH 3 (rouge), 7 (bleu) et 10 (vert).	92
Figure 4-5: Caractéristiques du capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or, pour un gap de $3 \mu\text{m}$ et une conductivité de 0.64 S/m . (a) Image MEB du capteur. (b) Réponse I-V mesurée à l'air et en présence de solutions à différentes valeurs de pH. Evolution du courant en fonction du pH obtenue pour (c) $V = 0.2 \text{ V}$ et (d) $V = 1 \text{ V}$	94
Figure 4-6: Caractéristiques I-V du capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or et pour un gap de $5 \mu\text{m}$. (a) Image MEB du capteur. (b) Réponse I-V à l'air et en présence de solutions à différentes valeurs de pH (la conductivité étant fixée à 0.64 S/m). (c) Evolution du courant en fonction du pH obtenue pour 0.2 V et 1 V	95
Figure 4-7: Illustration des chemins de circulation possibles des électrons dans un système basé sur des NTCs positionnés entre des électrodes en or (configuration chemiresistor) et polarisés en milieu liquide. Chemin 1 : conduction par saut d'ions à la surface du substrat SiO_2 , via les silanols chargés (Si-O^- ou Si-OH_2^+ selon le pH). Chemin 2 : conduction par les électrons à l'intérieur des paquets de NTCs. Chemin 3 : conduction par saut d'espèces cationiques (ex : H^+ , éventuellement Na^+) sur les site COO^- en surface des nanotubes. 4) conduction via le volume de l'électrolyte, en fonction de sa conductivité ionique.	99
Figure 4-8: Variation de la sensibilité au pH des capteurs à conductivité fixe en fonction de R_{air} pour deux tensions : (a) $V = 0.2 \text{ V}$; (b) $V = 1 \text{ V}$	100
Figure 4-9: (a) Illustration de la mesure de la résistance de contact entre les pointes et les pads de titane (pour la clarté de l'image, nous n'avons pas représenté le joint en silicone) (b) Vérification de ces résistances après chaque changement de la goutte.	101
Figure 4-10 : Caractéristiques I(V) d'un capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en titane et pour un gap de $3 \mu\text{m}$. (a) Image MEB du capteur. (b) Réponse I-V à l'air et en présence de solutions à différents pH (la conductivité étant fixée à 0.64 S/m). (c) Evolution du courant en fonction du pH obtenue à $V = 4 \text{ V}$	101
Figure 4-11: Variation de la sensibilité au pH des capteurs à conductivité fixe en fonction de la résistance à l'air pour une tension de 4 V sur des électrodes de titane.	103
Figure 4-12: Etude de la réponse électrique d'un NTC fonctionnalisé avec des groupements COOH s intégré dans une structure de type MOSFET ; (a) Etude en fonction du pH à conductivité constante : variation de la conductance en fonction de la tension de la grille. (b) et (c) : Etude en fonction de la conductivité à pH constant. D'après Back et Shim.	105

LISTE DES FIGURES

Figure 4-13: Image MEB du capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes or (b) Comparaison des mesures $I(V)$ à l'air obtenues avec le Potentiostat OrigaFlex OGF01A (mesure à 2 électrodes) et le sourcemètre Keithley 2636A.....	106
Figure 4-14: Caractéristiques $I(V)$ du capteur en fonction de pH, à conductivité $\sigma = 0,64 \text{ S/m}$ constante.....	107
Figure 4-15: Etude de la réponse $I(V)$ du capteur en fonction de la conductivité à pH fixe.	107
Figure 4-16: Diagrammes de Bode du module de l'impédance du capteur pour une tension de a) 0.2V et b) 1V pour différentes valeurs de pH et à conductivité constante. Diagrammes de Bode du module de l'impédance du capteur pour une tension de c) 0.2V et d) 1V pour différentes valeurs de conductivités et à pH constant.....	109
Figure 4-17: Diagramme de Bode de la phase de l'impédance complexe $\arg(Z)$ du capteur pour $V=0,2 \text{ V}$. (a) Etude en fonction du pH à conductivité $\sigma = 0,64 \text{ S/m}$ constante. (b) Etude de la conductivité σ à pH=3 constant.....	111

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Exemples de capteurs chimiques.	10
Tableau 2-2: Définition des différents termes employés dans l'équation de la vitesse du flux électroosmotique AC.	24
Tableau 3-1 : Différents paramètres utilisés pour le calcul de la partie réelle du facteur Clausius-Mossotti.	62
Tableau 3-2 : Résumé des caractéristiques électriques de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en Or et en titane et comparaison avec les données de la littérature.	84
Tableau 4-1: Tableau synthétisant les réponses au pH des différents capteurs à base de NTCs assemblés entre des électrodes en or, mesurées à conductivité constante. Les sensibilité nulles (cases noires, dernière colonne) signifient qu'aucune zone de linéarité n'a pu être identifiée sur la courbe $I = f(\text{pH})$	96
Tableau 4-2: Tableau synthétisant les réponses au pH des différents capteurs à base de NTCs assemblés entre des électrodes en titane, mesurées à conductivité constante (mesures extraites pour $V=4\text{V}$).	102

Chapitre 1 Introduction

1.1 Contexte et problématique

Les nanosciences concernent l'étude de phénomènes à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies fournissent quant à elles des outils de conception, de caractérisation et de production de structures à cette même échelle. Elles ont émergé depuis les années 80 avec la découverte de nouveaux outils d'observation à l'échelle atomique, en particulier les microscopes à effet tunnel, qui ont offert la possibilité de franchir un pas décisif vers le monde atomique.

De nouvelles approches se développent aujourd'hui afin d'être en mesure de constituer des structures définies à base de nanomatériaux, par nano-usinage ou par assemblage *bottom-up* de nano-objets, et de permettre ainsi l'émergence de nouveaux dispositifs pour la microélectronique ou pour la réalisation de biocapteurs, par exemple¹.

La voie d'élaboration ascendante (ou *bottom-up*) présente plusieurs avantages : d'une part, la résolution n'est limitée que par la taille des objets manipulés. D'autre part, elle permet un meilleur contrôle de l'organisation des objets les uns par rapport aux autres au sein d'une structure. Cette approche a permis notamment l'élaboration de résistances², de diodes électroluminescentes³ ou encore de cellules photovoltaïques⁴ à partir de couches de nanoparticules assemblées. Des capteurs très efficaces et sensibles à base de nanomatériaux semi-conducteurs ou conducteurs ont également été décrits dans la littérature. En particulier, l'utilisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés comme éléments de transduction dans des capteurs chimiques ou biologiques suscite un intérêt croissant^{5 6}. La structure des nanotubes monoparois (SWNT) étant entièrement constituée d'atomes de surface, le transfert de charges se fait en contact direct avec l'environnement. Aussi, les capteurs à base de SWNT sont extrêmement sensibles à leur environnement physique et chimique et permettent la détection ultrasensible de molécules par une simple mesure de variation de conductance⁷.

Parmi les approches « *bottom up* » décrites dans la littérature pour l'assemblage de nano-tubes, nous pouvons citer les techniques de manipulation « sans contact », basées sur l'emploi de forces électriques, magnétiques, acoustiques ou optiques. Celles-ci présentent plusieurs avantages, tels que la possibilité d'exploiter les propriétés physiques des nano-objets pour les manipuler. La diélectrophorèse (DEP)⁸ se révèle particulièrement avantageuse pour la fabrication de dispositifs électroniques de type transistors ou résistances, car elle permet l'adressage des nanomatériaux sur des électrodes micro-structurées⁹. Les électrodes servant à produire le champ nécessaire à la DEP peuvent ensuite être exploitées au sein même du dispositif réalisé (comme drain et source d'un transistor, par exemple).

La mise au point de techniques d'élaboration reproductibles de capteurs à base de NTCs nécessite toutefois un bon contrôle de leur placement par DEP, ainsi qu'une bonne compréhension du lien existant entre la structure des assemblages obtenus et les performances analytiques du capteur. Ce sont les deux problématiques que nous proposons d'aborder dans cette thèse.

Pour mener à bien ce projet, cette thèse a été effectuée entre trois laboratoires : deux laboratoires de l'Ecole Centrale de Lyon (l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) et le laboratoire Ampère), ainsi que l'UMI-LN2 (Labotatoire de Nanotechnologies & Nano-systèmes) à Sherbrooke au Québec. Les domaines d'expertise des équipes concernées sont ici respectivement le développement et la caractérisation de capteurs chimiques (INL, équipe « chimie et nanobiotechnologies »), la manipulation de micro et nano-objets par DEP (Ampère, équipe « biomicrosystèmes, bioélectrochimie et bioélectromagnétisme ») ainsi que la fabrication des dispositifs microstructurés et l'évaluation de leurs performances électriques (UMI-LN2, équipe « électronique »).

1.2 Plan du document

Le plan du manuscrit est articulé comme suit :

Le chapitre 2 vise à dresser l'inventaire des techniques décrites dans la littérature pour la synthèse et la fabrication de dispositifs électroniques à base de NTCs. Cet état de l'art a pour objectif la mise en valeur des avantages attendus de la DEP par rapport aux autres techniques. Ensuite, une revue des travaux existant sur l'assemblage de NTCs par DEP sera présentée afin d'identifier le rôle des différents paramètres intervenant dans la mise en œuvre de cette approche.

Le chapitre 3 de cette thèse présentera, dans un premier temps, les étapes technologiques permettant la fabrication d'électrodes sur lesquelles les NTCs seront positionnés. Dans un second temps, l'influence de différents paramètres sur les résultats d'assemblage de NTCs par DEP sera étudiée expérimentalement. Des simulations par éléments finis à l'aide du logiciel Comsol seront également employées pour évaluer les contributions respectives des différentes forces en jeu. Pour finir, les caractéristiques courant-tension des structures de type « chemiresistors » à base de NTCs positionnés par DEP seront mesurées à l'air à l'aide de mesures sous pointes.

Au chapitre 4, nous décrirons les résultats issus des caractérisations électriques des capteurs à base de NTCs en milieu liquide. Les caractéristiques courant-tension de nos dispositifs en milieu liquide seront étudiées en fonction du pH de la solution, la conductivité étant fixée. Puis, afin d'évaluer la sélectivité des capteurs réalisés pour la mesure de pH, la réponse d'un dispositif sera étudiée en fonction de la conductivité de la solution, à pH constant. Ces caractérisations seront complétées par des mesures nous renseignant sur l'évolution fréquentielle de l'impédance en fonction du pH et de la conductivité, permettant de dégager quelques pistes sur les voies possibles d'amélioration et d'utilisation des capteurs réalisés.

Finalement, nous concluons ce manuscrit par le chapitre 5 dans lequel nous présenterons quelques perspectives pour la suite de ces travaux.

Chapitre 2 Etat de l'art

2.1 Introduction

Le contrôle du positionnement de nano-objets tels que des nanotubes de carbone (NTCs) ou des nanofils de silicium (NF-Si) sur des surfaces micro(nano)-structurées suscite un intérêt croissant. En effet, les opérations de type manipulation, assemblage et adressage de ces nano-objets, constituent des étapes critiques vers le développement de dispositifs fonctionnels tels que des composants électroniques ou des capteurs chimiques.

Ce chapitre décrit dans un premier temps les propriétés des NTCs ainsi que leur intérêt pour la réalisation de tels dispositifs. Nous nous attacherons ensuite à décrire la structure d'un capteur chimique ainsi que ses caractéristiques métrologiques.

Enfin, nous présenterons les méthodes permettant l'adressage contrôlé des nanomatériaux sur des surfaces en vue de l'élaboration de capteurs chimiques, en mettant l'accent sur l'assemblage de NTCs par diélectrophorèse.

2.2 Les nanotubes de carbone : Structures et propriétés exceptionnelles

2.2.1 Structures des NTCs

Un nanotube de carbone peut être décrit simplement comme l'enroulement d'une feuille de graphène sur elle-même. On distingue les nanotubes à paroi unique ou mono-feuillet (diamètre de 1 à 2 nm) et à parois multiples ou multi-feuillets (diamètres de 2.5 à 30 nm), comme illustré sur la Figure 2-1.

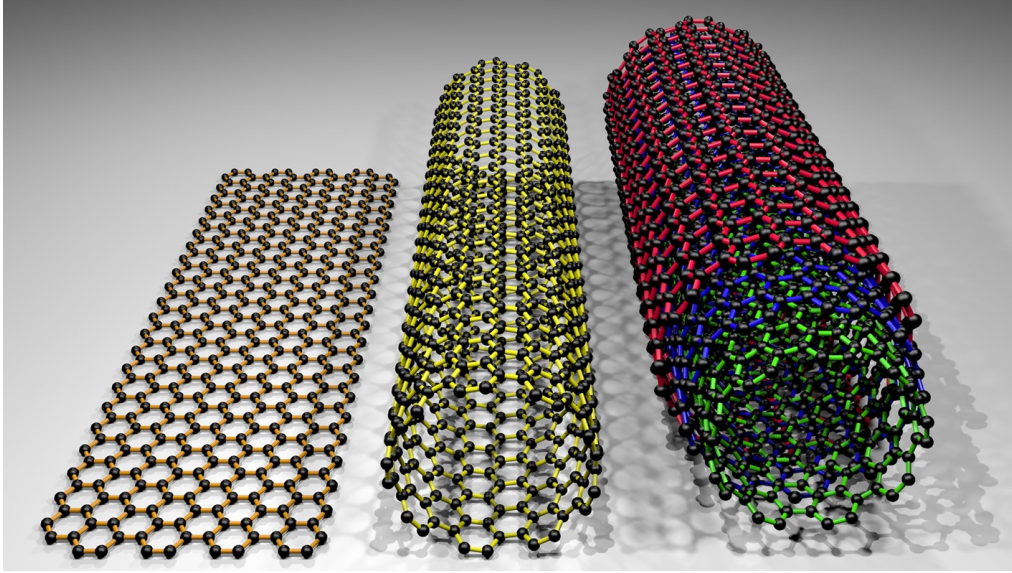


Figure 2-1: Représentation de la structure (de gauche à droite): une feuille de graphène, un nanotube de carbone mono-feuillet et un nanotube de carbone multi-feuillet¹⁰

Cet enroulement peut se faire de plusieurs manières, ce qui donne aux nanotubes des propriétés structurales, électriques et mécaniques différentes. Trois structures peuvent être distinguées : le nanotube est de type « armchair », « chiral » ou « zig-zag » suivant sa chiralité ou hélicité (Figure 2-2). Cette dernière est définie comme l'orientation des hexagones du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube. Cette orientation est caractérisée par un angle θ formé entre l'axe du nanotube et les liaisons carbone/carbone¹¹. Le type de nanotube est défini à l'aide d'un vecteur noté $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Les entiers n et m , appelés indices de Hamada, représentent les coordonnées du vecteur d'enroulement. \vec{a}_1, \vec{a}_2 sont les vecteurs primitifs du réseau comme indiqué sur la Figure 2-2.

3 types de nanotubes de carbone peuvent ainsi être obtenus :

- Si $m = 0$, le nanotube a une structure « zig-zag »
- Si $m = n$, le nanotube a une structure de type « armchair »
- Dans tous les autres cas, le nanotube est « chiral »

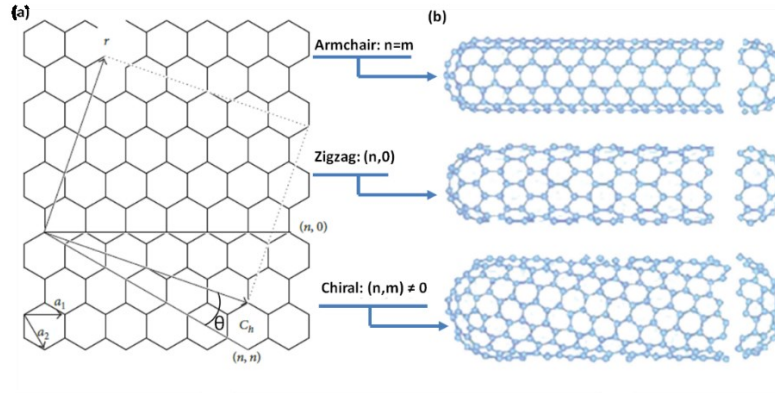


Figure 2-2: (a) Schéma des vecteurs chiraux.(b) Différents types de NTCs obtenus après l'enroulement de la feuille de graphène ¹¹.

2.2.2 Découverte

La découverte des nanotubes de carbone (NTCs) remonte à 1991 et est attribuée à Sumio Iijima¹². Ce dernier a utilisé la méthode d'évaporation par décharge électrique pour produire des nanotubes de carbone double et multiparois (MWNTs pour Multi Walled NanoTubes) de diamètres allant de 4 nm à 30 nm. Il a obtenu deux ans plus tard des nanotubes monoparois (Single Wall NanoTubes ou SWNTs^{13,14}). Les Figure 2-3-a, b et c, montrent les premières images des nanotubes produits par Iijima. La Figure 2-3-d représente le premier SWNT, avec un diamètre de 1.37 nm.

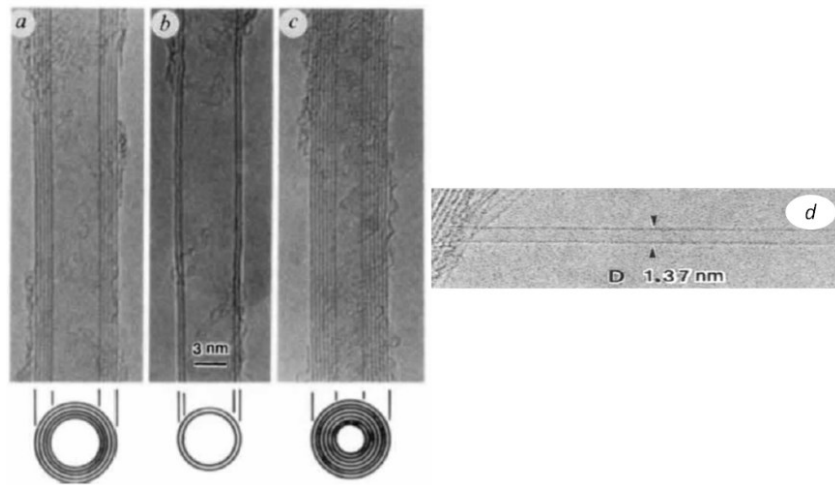


Figure 2-3: (a), (b) et (c) Premières images de MWNTs synthétisés par décharge électrique ¹². (d) nanotube de carbone monoparoi (SWNT) ¹³.

2.2.3 Propriétés électriques des NTCs

Les nanotubes de carbone existent sous la forme métallique ou semi-conductrice, ces propriétés dépendant de leur structure (hélicité et diamètre). Ainsi, le couple (n,m) détermine la nature électronique du NTC¹⁵ :

- Si $n-m = 3q$, avec q entier, le nanotube est métallique.
- Si $n-m \neq 3q$, le nanotube est semi-conducteur et la largeur de sa bande interdite est inversement proportionnelle à son diamètre (elle varie d'environ 0.1 eV à 2 eV pour les nanotubes couramment synthétisés).

Ainsi, tous les nanotubes de carbone de type « armchair » (n,n) sont métalliques. Les NTCs « zigzag » $(n,0)$ peuvent être métalliques, lorsque n est un multiple de 3, ou semi-conducteurs, dans tous les autres cas. Il a été montré qu'après la synthèse de NTCs, les deux types de NTCs (semi-conducteurs ou métalliques) sont présents avec des proportions de 1/3 et 2/3 respectivement¹⁶.

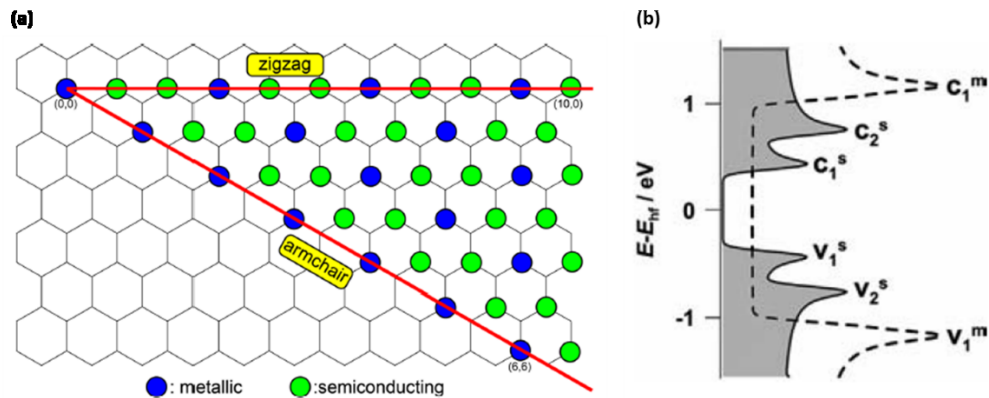


Figure 2-4: (a) Représentation du type de NTC suivant sa chiralité. (b) Structure de bande de NTC semi-conducteur et métallique (en pointillé)¹⁵.

Les NTCs métalliques peuvent transporter des densités de courant remarquables, de l'ordre de 10^9 A/cm^2 soit environ 1000 fois plus importante que le cuivre¹⁵. La conductivité électrique des NTCs métalliques est de l'ordre de 10^6 - 10^7 S.m^{-1} . Cette forte qualité de conduction est due à la nature balistique du transport dans les nanotubes. Cela signifie que le nanotube se comporte comme un guide d'onde pour les électrons qui sont transportés à travers le nanotube sans subir de collisions

sur une longueur de plusieurs micromètres pour les NTCs métalliques et de quelques centaines de nanomètres pour les semi-conducteurs¹⁷.

En plus de ces caractéristiques électriques remarquables, les NTCs présentent du fait de leurs dimensions nanométriques une très grande surface spécifique et par conséquent une grande réactivité chimique, ce qui fait d'eux de bons candidats pour la fabrication de capteurs biologiques ou chimiques. Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à évaluer les performances analytiques de tels capteurs en lien avec leur méthode d'élaboration dans un contexte d'utilisation en milieu liquide. Aussi, nous présenterons au paragraphe suivant la structure ainsi que les principales caractéristiques d'un capteur chimique.

2.3 Généralités sur les capteurs chimiques

2.3.1 Définition

De manière générale, un capteur est un dispositif capable de convertir une grandeur appelée « mesurande » en une grandeur physique mesurable. Un capteur chimique permet de convertir la reconnaissance d'une espèce chimique d'intérêt appelée « cible » ou « analyte », en un signal électrique mesurable (tension, courant ou résistance).

2.3.2 Structure d'un capteur

Un capteur chimique est constitué de deux éléments principaux : le récepteur et le transducteur (Figure 2-5). Ces différents éléments seront détaillés dans les prochains paragraphes.

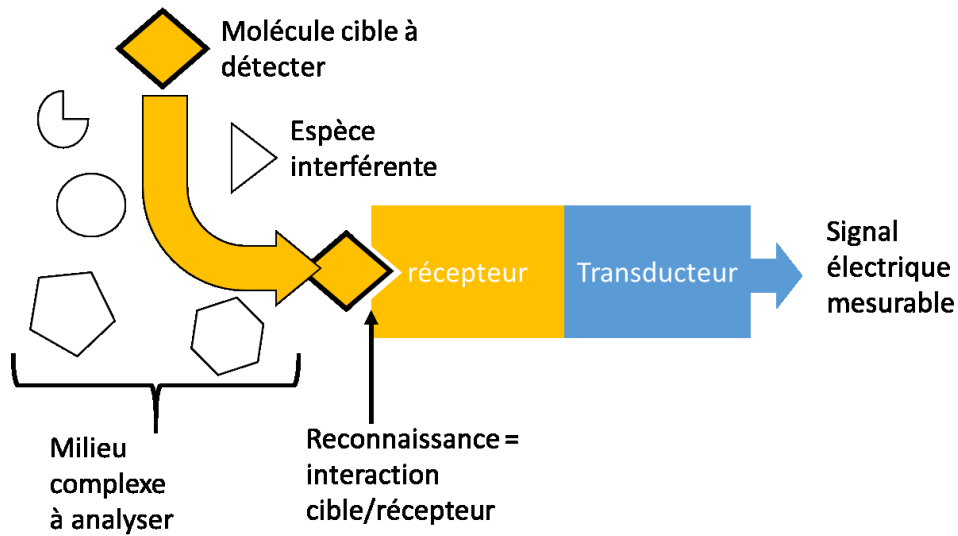


Figure 2-5: Structure d'un capteur.

Récepteur : cette partie du capteur permet de détecter, de la manière la plus sélective possible, les molécules cibles. Le récepteur peut être formé d'une membrane d'un matériau (ex : verre, silice ou alumine pour la détection d'ions protons, dans le cas de la mesure de pH), ou d'une couche de biomolécule (ex : couche d'enzyme « glucose oxydase » réagissant spécifiquement avec les molécules de glucose ; couche d'anticorps capturant de manière spécifique un antigène précis)

Transducteur : il s'agit de l'élément de conversion permettant de traduire les événements de reconnaissance récepteur/cible, en un signal exploitable. Dans le cas des capteurs chimiques, des exemples de transducteurs sont :

- La structure FET (Field Effect Transistor), permettant de mesurer des variations de potentiel de surface et de générer une variation de tension ou de courant.
- La structure chemiresistor, qui renvoie une variation de résistance suite à la détection de la cible.

Le Tableau 2-1 résume des exemples de capteurs chimiques :

Exemple de capteur chimique	Analyte	Récepteur	Transducteur
<i>Mesure de pH avec électrode de verre</i>	Proton H_3O^+	Si-OH	Electrode de verre
<i>Mesure de pH avec ISFET</i>	Proton	Membrane de Si-OH	FET
<i>Capteur de glucose</i>	Glucose	Enzyme glucose oxydase	Système ampérométrique à trois électrodes

Tableau 2-1: Exemples de capteurs chimiques.

2.3.3 Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les caractéristiques métrologiques d'un capteur constituent les liens entre le capteur et la grandeur qu'il mesure. Les caractéristiques d'un capteur chimique sont reliées à la fois au comportement du capteur et aux phénomènes de reconnaissance chimique classiquement mis en œuvre en chimie analytique : spécificité, justesse, limites de détection, reproductibilité, répétabilité, effet de matrice, etc. Nous recommandons aux lecteurs de se référer aux définitions de l'IUPAC¹⁸, ainsi qu'à l'article de Armbruster et Pry¹⁹ portant sur les limites de détection et les limites de quantification. Nous donnons ci-dessous quelques définitions rapides qui seront utiles pour les chapitres suivants.

Courbe de calibration : elle est appelée aussi courbe d'étalonnage. De manière générale la courbe de calibration exprime l'évolution de la grandeur de sortie (tension ou courant) en fonction de la grandeur d'entrée (mesurande). Pour les capteurs chimiques la courbe de calibration permet de relier la concentration en espèce cible et le signal de sortie du capteur chimique.

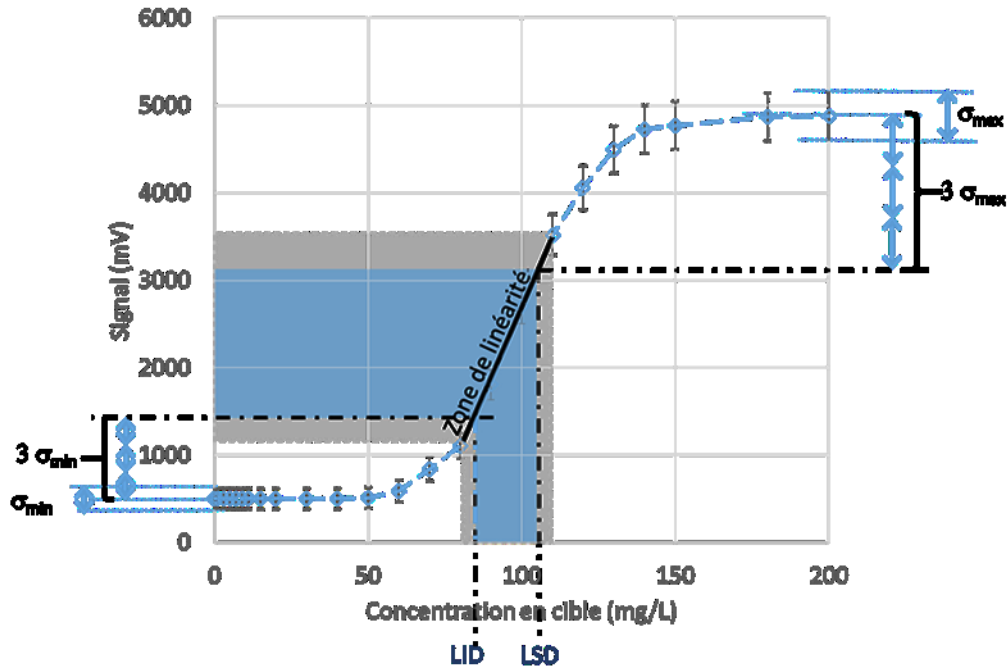


Figure 2-6: Courbe de calibration d'un capteur. Les définitions détaillées pour les Limites Inférieures et Supérieures de Détection (LID, LSD) sont données dans l'article d'Armbruster et al.¹⁹ et l'IUPAC¹⁸.

Sensibilité : c'est la valeur qui lie la variation de concentration en cible à la variation du signal mesuré, dans la zone de linéarité du capteur (voir linéarité). Nous pouvons la définir comme suit :

$$S = \frac{\Delta \text{sortie}}{\Delta \text{entrée}}$$

Résolution : il s'agit de la plus petite variation de concentration en cible mesurable par le capteur.

Linéarité : un capteur est linéaire si sa sensibilité est constante. En règle générale, un capteur n'est linéaire que dans une gamme donnée de concentration en cible, qu'on appelle « zone de linéarité ».

Sélectivité (ou spécificité) : un capteur chimique est considéré comme sélectif si le signal ne varie qu'en fonction de la concentration en cible, et ne varie pas en présence d'autres espèces chimiques présentes dans le milieu de mesure. La sélectivité n'est pas une propriété absolue, et un capteur chimique réel réagit de manière plus ou moins spécifique selon la qualité de son récepteur.

Espèce interférente : on qualifie « d'espèce interférente » une espèce chimique qui interagit avec le récepteur et modifie le signal du capteur, alors qu'il ne s'agit pas de la molécule cible visée.

Justesse : l'aptitude d'un capteur à fournir une mesure coïncidant avec la vraie valeur.

Incertitude de mesure : la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande à partir des informations utilisées.

Grandeurs d'influence : elles sont appliquées de l'extérieur et sont susceptibles de modifier les caractéristiques du capteur. Ces grandeurs peuvent être de nature mécanique, thermique, électrique ou chimique.

2.3.4 Différents types de capteurs chimiques

Dans la suite de ce chapitre, un intérêt particulier est porté aux capteurs potentiométriques de type capteur chimique à effet de champ sensible aux ions ou ISFET (« Ion Sensitive Field Effect Transistor ») et de type « chemiresistor ».

- **CHEMFETs et ISFETs**

Rappel du fonctionnement d'une structure MOS (Métal Oxyde Semiconducteur)

La structure, le principe de fonctionnement et les caractéristiques du transistor MOS sont illustrés sur la Figure 2-7. Dans un substrat de silicium de dopage p (cas d'un MOS canal n) sont implantées deux zones de dopage n connectées à des électrodes métalliques formant la source (S) et le drain (D). La zone centrale située entre la source et le drain est le canal. Ce dernier est surmonté par une fine couche isolante (SiO_2) recouverte d'une surface métallisée constituant la grille (ou gate), qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du canal.

L'application d'une tension V_{GS} positive tend à repousser les trous majoritaires et à attirer, dans la zone située sous la grille, des électrons porteurs minoritaires du substrat p. Lorsque $V_{GS} > V_T$ (V_T : tension seuil) la densité d'électrons devient supérieur à la densité des trous et un canal de type n se forme, assurant la circulation d'un courant I_{DS} entre la source et le drain ²⁰.

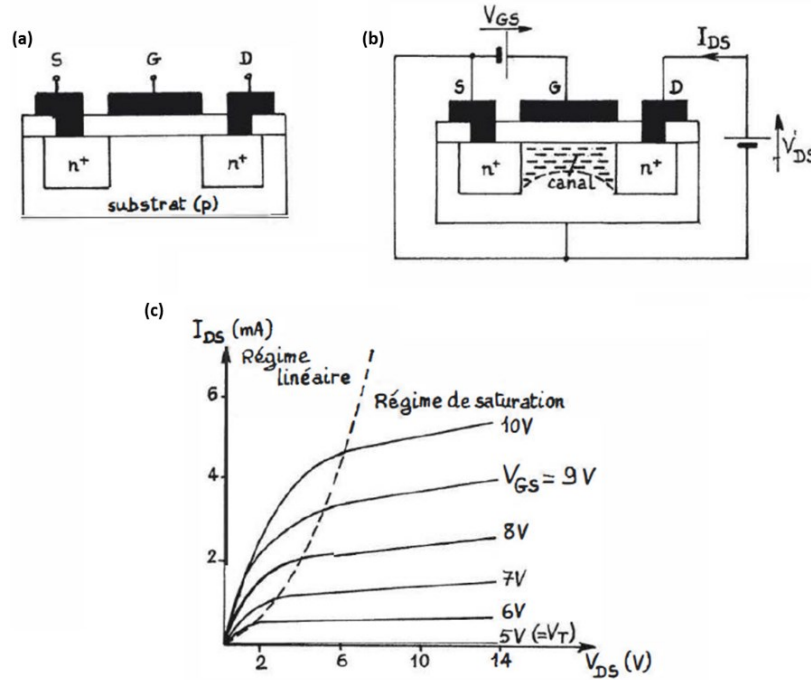


Figure 2-7: Transistor MOS. (a) structure ; b) représentation du canal (n) dans le transistor polarisé ; c) exemple de caractéristiques statiques ²⁰.

Le courant I_{DS} est fonction des tensions V_{GS} et V_{DS} entre drain et source ²⁰ :

Pour $V_{DS} < V_{GS} - V_T$, zone dite linéaire :

$$I_{DS} = \beta \left(V_{GS} - V_T - \left(\frac{V_{DS}}{2} \right) \right) V_{DS} \quad (1)$$

Pour $V_{DS} > V_{GS} - V_T$, zone dite de saturation :

$$I_{DS} = \left(\frac{\beta}{2} \right) (V_{GS} - V_T)^2 \quad (2)$$

CHEMFETs et ISFET ; exemple des capteurs de pH

Les CHEMFETs sont des structures FET (*Field Effect Transistor*) modifiées, pour laquelle la grille métallique du MOS est remplacée par une membrane chimiquement sensible en contact avec la solution. Le potentiel électrique de la solution électrolytique est imposé par une électrode de référence immergée dans la solution. Le potentiel de surface de la membrane sensible d'un

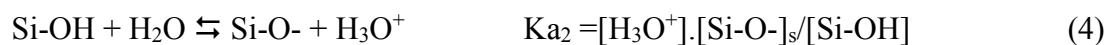
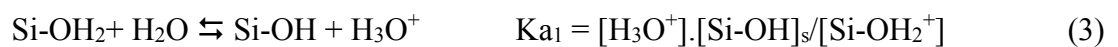
CHEMFET varie en fonction de la concentration d'une ou de plusieurs espèces chimiques à détecter dans la solution. Un ISFET (Figure 2-8) est un cas particulier de CHEMFET, conçu pour détecter spécifiquement un certain type d'ions (*Ion Selective Field Effect Transistor*).

Parmi les exemples de membranes sensibles aux ions employées dans les ISFETs, les plus connues sont les matériaux sensibles aux protons hydratés (ions H_3O^+) utilisées pour les capteurs de pH : silice SiO_2 , nitrure SiN , alumine Al_2O_3 . Rappelons que le pH est défini par la relation suivante : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$. Le pH est donc une mesure de la concentration en ions protons dans une solution électrolytique.

Prenons l'exemple d'une membrane de silice SiO_2 pour expliquer pourquoi elle permet la détection des ions H_3O^+ . Les détails des calculs sont donnés dans la référence ²¹. Selon la théorie du « site-binding », la surface de la silice à l'interface silice/électrolyte est hydratée, et présente majoritairement des fonctions chimiques de surface « silanol » Si-OH . Les silanols sont des fonctions chimiques amphotères : selon leur interaction avec leur environnement physicochimique, elles peuvent être chargées positivement ou négativement. Chaque fonction silanol peut adopter trois états distincts :

- Silanol protoné : en présence d'une quantité importante d'ions H_3O^+ , un silanol neutre Si-OH peut capter un proton et devenir un silanol protoné Si-OH_2^+ . Ceci se produit quand l'électrolyte présente un pH suffisamment acide (voir plus bas : notion de point de charge nulle PZC).
- Silanol neutre : au voisinage du PZC, un silanol a tendance à n'être ni protoné ni déprotoné. Il ne porte donc pas de charge électrique.
- Silanol déprotoné : dans le cas où l'électrolyte présente une concentration en protons suffisamment faible (voir plus bas PZC), le silanol neutre cède son proton à l'électrolyte, et devient alors déprotoné : Si-O^- .

Ces 3 états sont gouvernés par deux équilibres chimiques entre les protons présents en solution et les silanols de surface.



Où l'indice « s » indique que la concentration considérée est une concentration surfacique, et pas une concentration volumique. « K_a » est la constante d'acidité.

Les équilibres (3) et (4) sont des équilibres dynamiques : chaque site silanol peut individuellement changer de charge au hasard des interactions avec l'électrolyte. Toutefois, le comportement collectif de la population complète de silanol est prévisible : les fractions respectives de silanol protoné, neutre et déprotoné dépend essentiellement de la concentration en protons de l'électrolyte, donc de son pH.

Notion de point de charge nulle PZC : on définit le point de charge nulle (en anglais « *Point of Zero Charge* » ou PZC) comme le pH pour lequel la charge électrique de surface de la silice est égale à zéro. La valeur du PZC dépend de la structure exacte de la silice considérée. Le PZC des silices est typiquement de l'ordre de 2 à 2,5. Plus le pH de l'électrolyte est inférieur au PZC de la silice, plus la surface de la silice est protonée et plus sa charge électrique globale est positive. Plus le pH de l'électrolyte est supérieur au PZC de la silice, plus la surface de la silice est déprotonée et plus sa charge électrique globale est négative.

Dans le cas d'un ISFET comportant une membrane de silice, on voit ainsi comment le pH de l'électrolyte influence le potentiel électrique de surface de la silice, qui se répercute par effet de champ au travers de la silice dans le canal électronique du FET. Ceci modifie la densité de porteurs dans le canal, et modifie le comportement de conduction du FET (courant de drain ou tension de grille, selon le mode de mesure choisi). La tension V_T devient ainsi une fonction des caractéristiques chimiques de la solution :

$$V_T = V_{TO} + \Psi \quad (5)$$

où V_{TO} ne dépend que de la constitution de l'ISFET et Ψ est le potentiel interfacial, dépendant de la concentration en espèces ioniques détectées par la membrane sensible. Ainsi la réponse du transistor varie en fonction de la tension appliquée sur l'électrode de référence et de la concentration ionique.

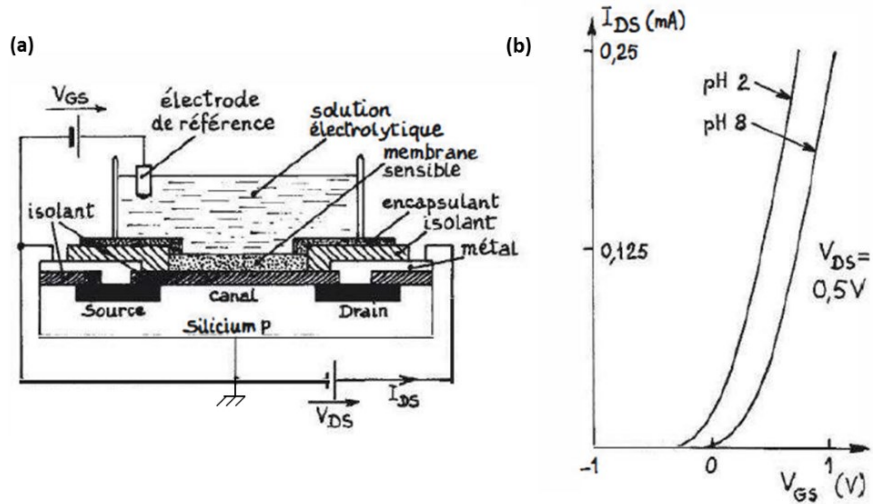


Figure 2-8: ISFET: a) structure et montage de mesure ; b) exemple d'influence du pH sur une caractéristique statique dans le régime de saturation à une tension V_{DS} fixe ²⁰.

• Les chemiresistors

Un chemiresistor est constitué d'un matériau de détection qui comble l'écart entre deux électrodes ou recouvre un ensemble d'électrodes interdigitées (Figure 2-9-a). Ces électrodes jouent alors le rôle d'un canal de conduction. Elles sont généralement constituées de métaux conducteurs tels que l'or ou le chrome qui assurent un bon contact électrique avec le matériau sensible.

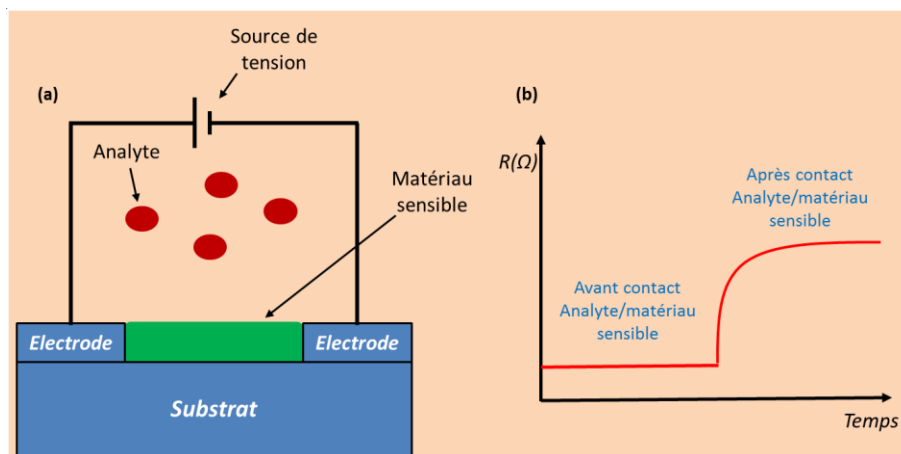


Figure 2-9: (a) Illustration de la structure d'un capteur de type « chemiresistor » en présence des analytes ; (b) Exemple de la variation de la résistance suite au contact entre les analytes et le matériau sensible.

Le principe de fonctionnement de ce type de capteurs consiste à mesurer la variation de résistance engendrée par la détection de l'analyte (Figure 2-9-b). Ce principe a été utilisé pour de nombreuses applications de type capteurs de gaz²² ou capteurs de pH⁶. Plusieurs matériaux sensibles ont été testés, comme les nanotubes de carbone fonctionnalisés COOH⁶, le graphène²³, les oxydes métalliques²⁴, etc.

Afin de pouvoir exploiter les caractéristiques prometteuses des NTCs pour la réalisation de capteurs, il est indispensable de pouvoir déposer de manière fiable et répétable un ou plusieurs nanotubes entre au moins deux électrodes. Une troisième électrode est nécessaire pour fabriquer des dispositifs à trois ports tels qu'un transistor. Les paragraphes suivants visent à passer en revue les méthodes de positionnement de NTCs en vue de la fabrication de dispositifs électroniques.

2.4 Méthodes de fabrication de dispositifs à base de nanotubes de carbone

2.4.1 Croissance de NTCs alignés par CVD (*Chemical Vapor Deposition*)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) consiste à décomposer un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) sur des nanoparticules de catalyseurs (Fe, Co, Ni) dans un four porté à plus de 700 °C. Cette méthode permet de produire des nanotubes individuels et séparés sur des substrats plats ou même dans des tranchées. Ces nanotubes peuvent être directement utilisés pour fabriquer des composants électroniques à l'échelle nanométrique. Avec cette technique, les nanotubes synthétisés (SWNT ou MWNT) sont positionnés horizontalement²⁵ ou verticalement²⁶ par rapport au substrat. La Figure 2-10 illustre ces deux configurations. Les inconvénients de cette méthode sont la difficulté de reproduire les mêmes nanotubes (longueur, défauts structuraux et propriétés électriques) ainsi que la nécessité de travailler à une température élevée, pouvant restreindre le choix des matériaux utilisés. D'autre part, la reprise de contact sur la partie supérieure peut s'avérer complexe dans le cas de NTCs verticaux²⁷.

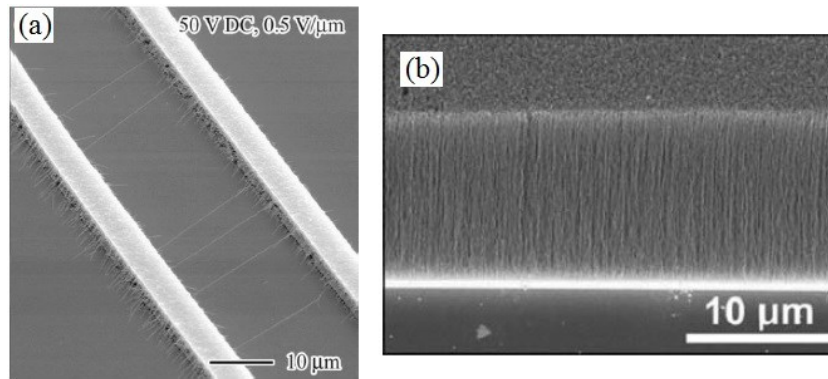


Figure 2-10: Images MEB de NTCs synthétisés avec la méthode CVD. Configuration (a) horizontale ²⁵ (b) verticale ²⁶.

2.4.2 Assemblage par dépôt de NTCs en suspension

- **Méthode de dépôt en surface**

Une autre technique basée sur le dépôt de nanotubes en suspension sur un substrat a été décrite dans la littérature pour la réalisation de dispositifs électroniques. Cette méthode consiste à déposer des gouttes contenant des nanotubes de carbone à la surface du substrat. Après évaporation, les NTCs adhèrent à la surface avec un positionnement aléatoire. Ensuite, suivant l'application visée, plusieurs étapes de photolithographie ou de lithographie électronique sont nécessaires pour déposer les électrodes aux endroits souhaités. La Figure 2-11 illustre la fabrication d'un transistor à effet de champ suivant ce procédé. Les inconvénients de cette technique sont la non-homogénéité de la densité de NTCs déposés et le nombre important d'étapes technologiques à réaliser ²⁸.

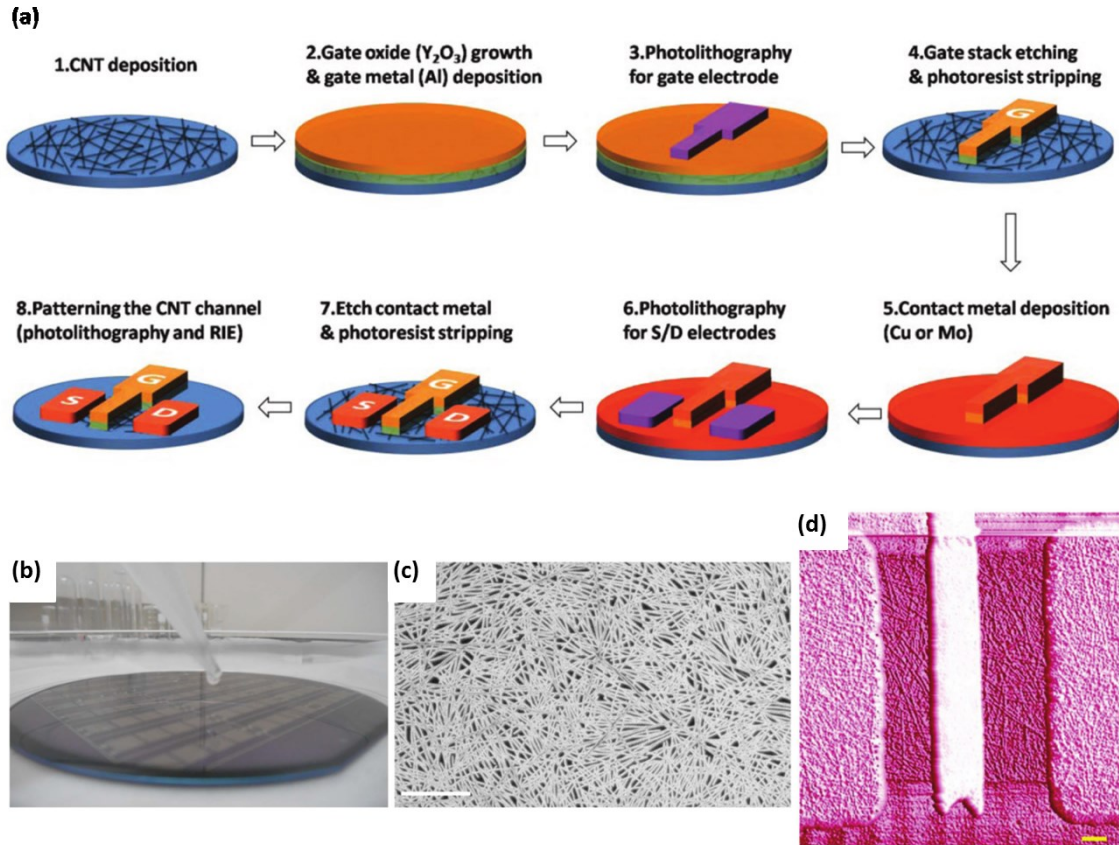


Figure 2-11: (a) Illustration du procédé de fabrication d'un FET à partir d'un film de NTCs déposé par simple dépôt de gouttes ²⁸ (b) Dépôt de gouttes contenant des NTCs sur des motifs prédéfinis par photolithographie ²⁹ (c) Image MEB d'un film de NTCs après évaporation de la goutte ²⁹ (d) Exemple d'un FET fabriqué suivant les étapes décrites en (a) ²⁸.

- **Dépôt par pulvérisation**

Cette méthode consiste à pulvériser une solution contenant des NTCs avec un pistolet d'aérographe sur un substrat. Une fois la solution séchée, l'échantillon subit plusieurs étapes de micro-fabrication (photolithographie, gravure de NTCs...) pour définir les structures souhaitées (cf paragraphe de la méthode de dépôt en surface). La Figure 2-12 montre un exemple de film de NTCs déposé avec cette méthode. Cette technique est facilement applicable à grande échelle, mais elle souffre de la non homogénéité des films de NTCs obtenus et le positionnement de ces derniers est là encore aléatoire (absence du champ électrique).

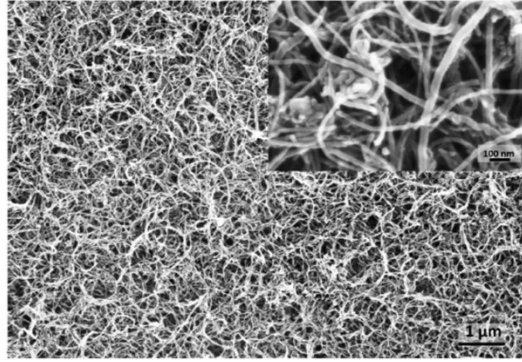


Figure 2-12: Image MEB des MWNTs déposés par pulvérisation ³⁰.

- **Assemblage sélectif par fonctionnalisation**

Plusieurs études ont abouti au positionnement sélectif de NTCs en combinant la méthode de dépôt de NTCs en suspension avec une étape de fonctionnalisation de surface. Liu et al.³¹ ont montré que des SWNTs dispersés dans une solution de DMF (Diméthylformamide $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$) avaient tendance à s'attacher à des surfaces fonctionnalisées avec des groupements NH_2 , tandis qu'une forte répulsion pouvait être observée dans le cas d'une fonctionnalisation avec des groupements CH_3 . Les Figure 2-13 (a) et (b) illustrent cette expérience. Les auteurs ont attribué cette différence d'affinité à la présence de fortes interactions coulombiennes entre les charges positives des groupements amines et les charges négatives à la surface des NTCs. Avec cette approche, les auteurs ont réussi à positionner un SWNT entre deux électrodes en or. Cependant, l'utilisation de cette technique pour accrocher des NTCs souffre du problème de répétabilité.

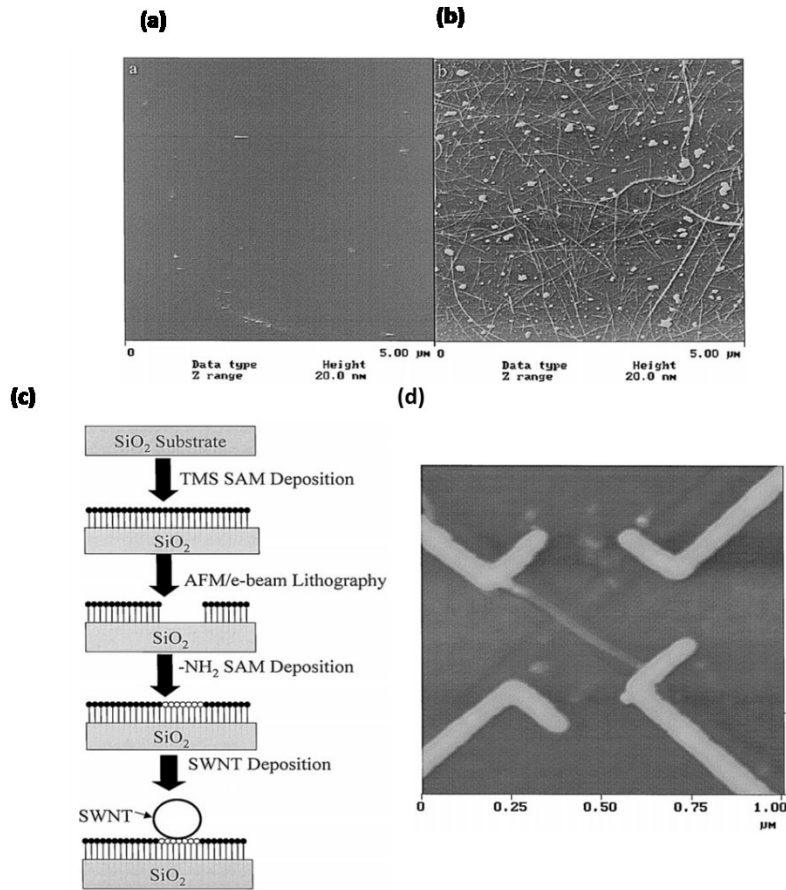


Figure 2-13: Image AFM: Surface de SiO₂ fonctionnalisée (a) avec -CH₃ et (b) avec -NH₂ après immersion durant 10 min dans une solution de SWNT/DMF. (c) Etapes du processus de positionnement sélectif du SWNT. (d) SWNT placé entre deux électrodes en or ³¹.

2.4.3 Assemblage par voie électrique

- **La diélectrophorèse**

Depuis la découverte des NTCs en 1991, plusieurs travaux ont été menés pour mettre au point des méthodes fiables permettant de les aligner en des endroits spécifiques de façon ordonnée et reproductible. La diélectrophorèse (DEP) constitue l'une des solutions les plus prometteuses pour la manipulation des objets en milieu liquide. Son principe consiste à appliquer un champ électrique non-uniforme qui conduit à une polarisation des (nano) objets et de leur milieu d'immersion (dans le rayon d'action du champ électrique appliqué). Des charges opposées se répartissent ainsi de part et d'autre de l'objet en quantités égales. En raison de la non-uniformité

du champ, les forces exercées sur ces charges opposées ne se compensent pas, ce qui se traduit par un mouvement de translation de l'objet. En fonction des polarisabilités respectives de l'objet et de son milieu d'immersion, ce déplacement s'opère vers les maxima de champ (DEP positive) ou à l'opposé du gradient de champ, vers les régions de champ minimum (DEP négative). La Figure 2-14 montre la polarisation d'un nanotube de carbone sous l'effet d'un champ électrique non-uniforme.

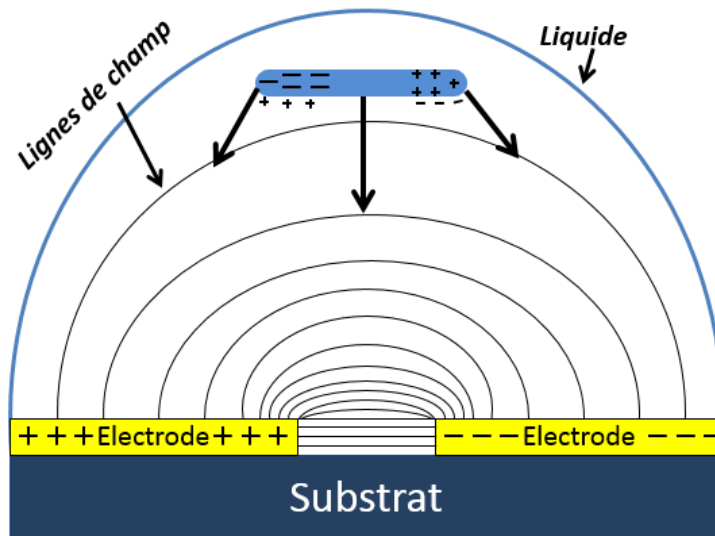


Figure 2-14: Illustration de la polarisation d'un nanotube de carbone sous l'effet d'un champ électrique non-uniforme.

Cette approche offre l'avantage de pouvoir être mise en œuvre à température ambiante et le champ électrique peut-être généré à partir de faibles tensions, en utilisant des électrodes séparées de quelques micromètres. De plus, un certain nombre de paramètres tels que la concentration, la durée d'application du champ alternatif (AC) et son intensité ainsi que sa fréquence peuvent être ajustés pour optimiser la quantité de nanotubes de carbone alignés et la qualité de l'alignement. Finalement, les électrodes peuvent être utilisées pour l'assemblage et les caractérisations électriques. Par conséquent, l'utilisation de cette technique peut se révéler avantageuse en termes de coût et de temps de fabrication.

La force de diélectrophorèse s'exerçant sur un objet cylindrique de longueur l et de rayon r s'exprime par ³²:

$$\langle F_{DEP} \rangle = \frac{\pi l r^2}{6} \varepsilon_m \text{Re}[f_{CM}] \nabla |E|^2 \quad (6)$$

où f_{CM} désigne le facteur de Clausius-Mossotti, d'expression :

$$f_{CM} = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*} \quad (7)$$

$\varepsilon_{p,m}^* = \varepsilon_{p,m} \varepsilon_0 - \frac{i\sigma_{p,m}}{\omega}$ est la permittivité complexe de la particule (indice p) ou du milieu (indice m), σ et ε désignant respectivement la conductivité électrique et la permittivité relative. ω désigne la pulsation du champ électrique appliqué. D'après l'équation (7), la fréquence de transition f_c pour laquelle la force de diélectrophorèse change de signe ($\text{Re}(f_{CM}) = 0$) est donnée par :

$$f_c = \frac{1}{2\pi\varepsilon_0} \sqrt{\frac{\sigma_m(\sigma_m - \sigma_p)}{\varepsilon_m(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}} \quad (8)$$

Plusieurs autres phénomènes peuvent être mis en jeu lors de la manipulation de NTCs par diélectrophorèse. Les phénomènes électro-hydrodynamiques pouvant contribuer au positionnement des NTCs sont notamment définis ci-après.

- **Electro-osmose**

Lorsqu'une électrode est portée à un potentiel donné, elle acquiert une charge électrique de signe correspondant. Par la suite, si elle est en contact avec un électrolyte, les contre ions présents dans la solution viennent former une double couche à l'interface liquide-électrode (Figure 2-15-a). Le champ électrique non-uniforme généré par les électrodes planes (Figure 2-15-c) peut-être divisé en deux composantes, l'une normale à la surface des électrodes (En), l'autre tangentielle (Et).

La double couche électrique est mise en mouvement en raison de la force exercée sur les charges accumulées par la composante tangentielle Et du champ. Par conséquent, le fluide se met en mouvement suivant la trajectoire décrite Figure 2-15-e. Etant donné que la direction des forces de Coulomb est indépendante du signe du champ appliqué, le fluide circule toujours dans le même

sens. La vitesse du flux électroosmotique U_{ACEO} à la surface de deux électrodes parallèles peut être calculée suivant l'équation ^{33 34}:

$$\langle U_{ACEO} \rangle = \frac{\varepsilon_m V^2 \Omega^2}{8\eta x(1+\Omega^2)^2} \quad (9)$$

$$\Omega = \left(\frac{1}{2}\right) \pi x \left(\frac{\varepsilon_m}{\sigma_m \lambda_D}\right) \omega \quad (10)$$

Symbole	Quantité
ε_m	Permittivité du milieu
V	Potentiel appliqué
η	Viscosité dynamique du milieu
x	Distance au centre des électrodes
σ_m	Conductivité du milieu
λ_D	Longueur de Debye
Ω	Fréquence sans dimension $\Omega = \frac{\omega \varepsilon_m \pi x}{2 \sigma_m \lambda_D}$

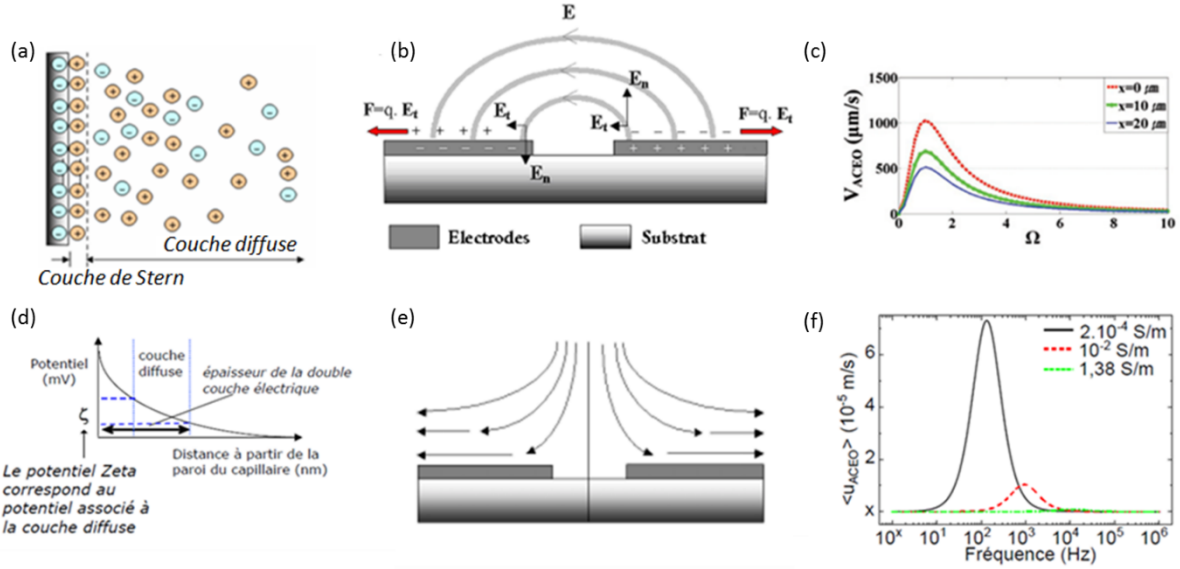
Tableau 2-2: Définition des différents termes employés dans l'équation de la vitesse du flux électroosmotique AC.

Ce phénomène dépend de la conductivité du milieu ainsi que de la fréquence de la tension appliquée (Figure 2-15-f). Une augmentation de la conductivité se traduit ainsi par une diminution de l'ACEO³³ (Alternating-Current Electro-Osmotic). Par ailleurs, les effets électroosmotiques tendent à s'annuler aux très basses ainsi qu'aux hautes fréquences, la vitesse de flux maximale étant obtenue pour $\Omega = 1$ (Figure 2-15-e). En très basse fréquence, le potentiel appliqué chute essentiellement aux bornes de la double couche (que l'on peut modéliser comme un condensateur), ce qui se traduit par une très faible valeur du champ dans le milieu et par conséquent par un champ tangentiel E_t nul dans la double couche et donc une vitesse nulle. En « haute fréquence » (i.e. au-delà de quelques dizaines de kHz), la double couche n'a plus le temps de s'établir, ce qui se traduit également par une annulation des effets électroosmotiques.

Les mouvements de fluide engendrés par l'électroosmose génèrent à leur tour une force sur les particules en suspension (force de trainée). Dans le cas de NTCs, cette dernière s'exprime en tout point par ³⁵ :

$$\mathbf{F}_{T_{ACEO}} = -\mathbf{v} f_s = -\mathbf{v} \frac{3\pi\eta l}{\ln(\frac{2l}{d})} \quad (11)$$

où v et f_s représentent respectivement la vitesse du fluide et le coefficient de friction pour un objet en forme de barreau. l et d désignent la longueur et le diamètre du nanotube.



• Effet électrothermique

L'application d'un champ électrique non uniforme dans un petit volume génère une élévation de température induisant un gradient de conductivité et de permittivité. Ces derniers donnent naissance à la force électrothermique qui a pour expression ^{36 39}:

$$\langle f_{ETH} \rangle = -0.5 \left[\underbrace{\left(\frac{\nabla \sigma}{\sigma} - \frac{\nabla \varepsilon}{\varepsilon} \right) \vec{E} \frac{\varepsilon \vec{E}}{1 + (\omega \tau)^2}}_{\text{Force de Coulomb}} + \underbrace{0.5 |\vec{E}|^2 \nabla \varepsilon}_{\text{Force diélectrique}} \right] \quad (12)$$

$\tau = \varepsilon/\sigma$ et ω représentant le temps de relaxation des charges du milieu et la pulsation du champ respectivement. Comme décrit par Ramos et al.³⁹, en basse fréquence la force de Coulomb domine tandis qu'en haute fréquence la force diélectrique prend le pas. Ces deux forces sont égales à la

fréquence $f_c = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right) \sqrt{\left|\frac{2\beta}{\alpha}\right|}$ avec $\alpha = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$ et $\beta = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial T}$, pour laquelle le sens d'écoulement du fluide s'inverse. A titre indicatif, dans l'eau $\alpha = -0.004K^{-1}$ et $\beta = +0.02K^{-1}$.

Pour $f < f_c$, le fluide s'écoule du centre de l'espace inter-électrodes vers le bord des électrodes. En revanche, pour $f > f_c$, $\langle \mathbf{f}_{ETH} \rangle = -\frac{1}{4} |\mathbf{E}|^2 \nabla \varepsilon$. Par conséquent, le fluide s'écoule des régions de forte permittivité (basse température) vers les régions de faible permittivité (haute température), c'est à dire du centre des électrodes vers le gap.

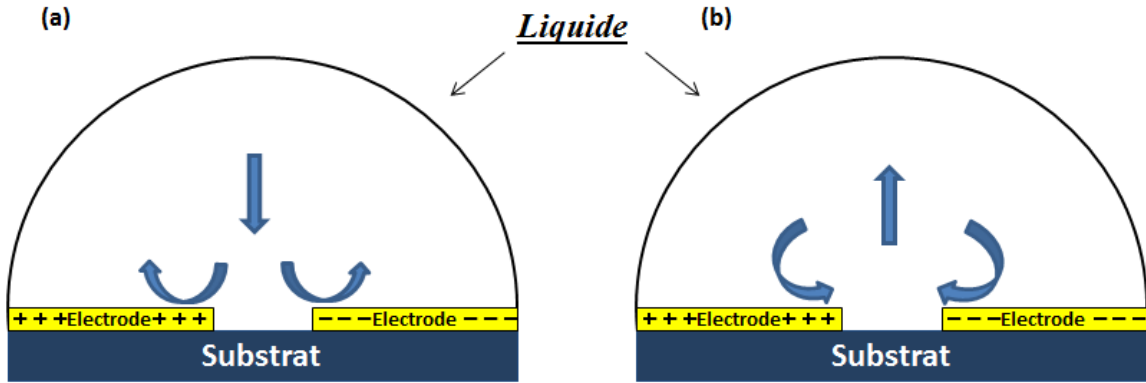


Figure 2-16: Sens d'écoulement du fluide (a) $f < f_c$, (b) $f > f_c$.

Le vecteur vitesse \mathbf{v} peut ensuite être estimé en intégrant cette force dans l'équation de Navier-Stokes aux faibles nombres de Reynolds, combinée à l'équation de continuité (cas d'un écoulement incompressible) :

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (13)$$

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p + \mathbf{f}_{eth} = 0 \quad (14)$$

où η désigne la viscosité et p la pression.

Comme dans le cas de l'ACEO, la force de trainée s'exerçant sur des NTCs due au flux électrothermique s'exprime par :

$$\mathbf{F}_{T_{eth}} = -\mathbf{v} f_s = -\mathbf{v} \frac{3\pi\eta l}{\ln(\frac{2l}{a})} \quad (15)$$

- **Autres forces en jeu**

En plus des effets électrocinétiques, d'autres phénomènes peuvent engendrer des forces sur les NTCs suspendus dans un liquide, au rang desquels figurent :

Le mouvement Brownien : Ce phénomène résulte de l'agitation thermique, engendrant des collisions entre les NTCs et les molécules du milieu de suspension. Afin d'évaluer son importance lors de la manipulation de NTCs par DEP, il faut comparer l'énergie du dipôle électrostatique et l'énergie thermique du milieu⁴⁰. Les effets diélectrophorétiques dominent lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{1}{2}\pi r^2 l \epsilon_m \text{Re}[f_{CM}] E^2 \geq \frac{3}{2} k_B T \quad (16)$$

$$E \geq \sqrt{\frac{\frac{3}{2} k_B T}{\frac{1}{6}\pi r^2 l \epsilon_m \text{Re}[f_{CM}]}} \quad (17)$$

Kim.J.E et al⁴⁰ ont ainsi montré que pour un SWNT métallique, l'effet de l'agitation thermique peut être négligé si l'intensité du champ électrique E est supérieure à 10^3 V/m, ce qui est généralement le cas avec les conditions typiquement employées (E de l'ordre de 10^5 V/m). Pour un SWNT semiconducteur en revanche, ce phénomène peut avoir de l'importance en fonction des conditions choisies (fréquence du champ, tension appliquée, taille du gap inter-électrodes).

La convection naturelle : Lors de l'application d'un champ électrique, les échauffements induits par effet Joule génèrent un gradient température se traduisant par une variation locale de masse volumique dans le fluide. Ce phénomène donne lieu à la convection naturelle, les parties les plus légères (i.e. les plus chaudes) du fluide remontant, tandis que les plus denses (les plus froides) se dirigent vers le bas. La force volumique résultante (buoyancy ou flottabilité) s'exprime par ³⁹:

$$f_b = \Delta \rho_m g = \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \Delta T g \text{ (N.m}^{-3}\text{)} \quad (18)$$

Où g représente l'accélération gravitationnelle, ρ_m la masse volumique du milieu et T la température. A.Ramos³⁹ a montré par une analyse dimensionnelle qu'à l'échelle des microsystèmes, cette force est négligeable devant les forces électriques (notamment la force électrothermique) lorsque celles-ci sont présentes. Toutefois, comme ces dernières dépendent de la fréquence, il existe des fréquences auxquelles elles ne dominent plus.

La gravité : La force de gravité, de l'ordre de 10^{-19} N, peut être négligée devant la force de DEP (10^{-14} - 10^{-10} N)⁴⁰.

- **Bilan des forces**

La Figure 2-17 résume les différents types de forces agissant sur un NTC en milieu liquide, liées ou non à la présence du champ électrique.

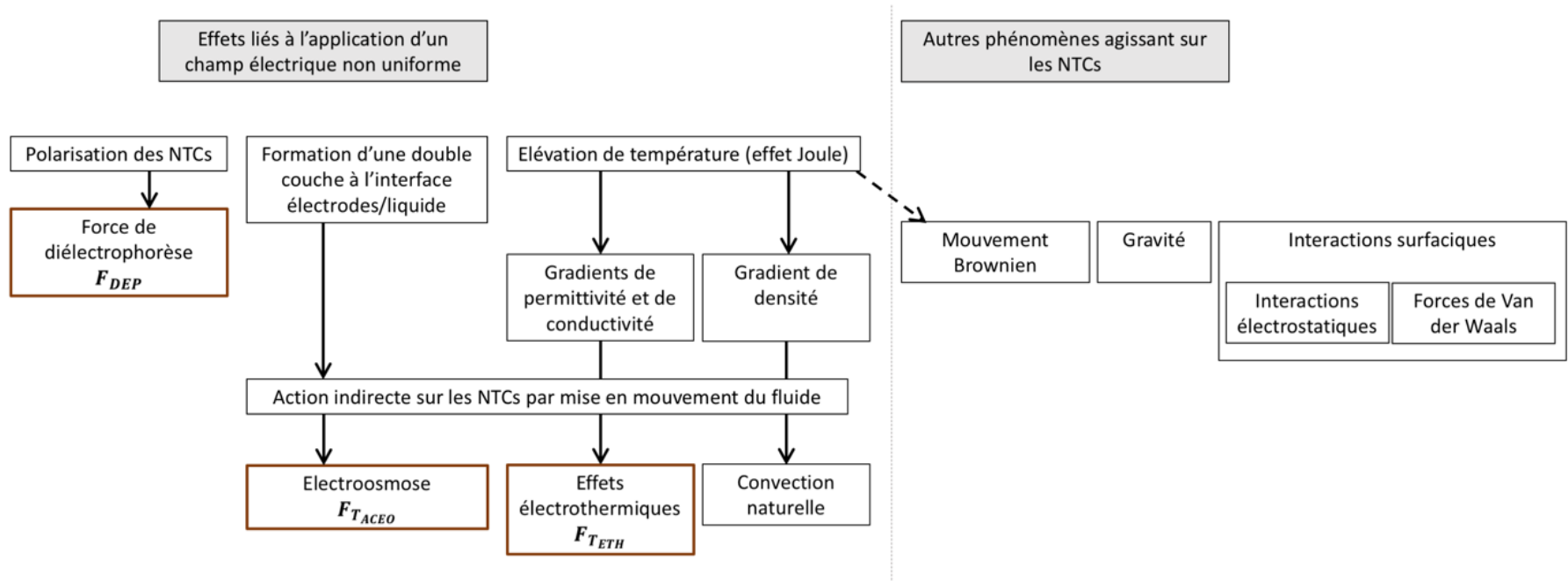


Figure 2-17: : Bilan des forces agissant sur un NTC en milieu liquide.

Les forces électriques seront comparées au chapitre 3 sur la base de résultats de simulations numériques.

La partie suivante présente divers travaux visant à positionner les NTCs par DEP et l'impact de quelques paramètres critiques sur le rendement d'assemblage.

- **Assemblage de NTCs par DEP**

La qualité de l'assemblage de NTCs dépend de plusieurs paramètres tels que la densité de NTCs en suspensions, l'amplitude du champ électrique, sa fréquence, la géométrie des électrodes et leur espacement, etc.

Stokes et al.,⁹ ont ainsi étudié l'impact de la concentration de la solution en NTCs. Ils ont montré que le nombre de SWNTs alignés entre deux électrodes en or augmente, comme on pouvait s'y attendre, avec la densité de NTCs (voir Figure 2-18).

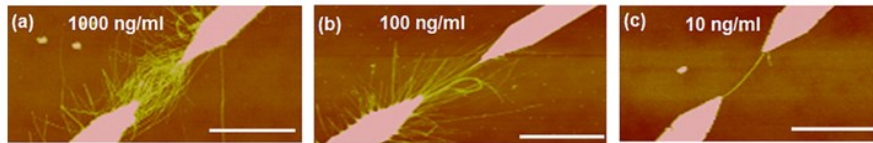


Figure 2-18: Images AFM de SWNTs positionnés par DEP avec une concentration de (a) 1000 ng/mL, (b) 100 ng/ml et (c) 10 ng/ml⁹.

Comme l'indique l'équation (6), la force de DEP dépend notamment du gradient de la norme au carré et de la fréquence du champ électrique appliqué. En-deçà de quelques volts, le rendement d'assemblage est faible, car la force de DEP n'est pas suffisante pour attirer les NTCs. Typiquement, les valeurs indiquées dans la littérature sont comprises entre $2 V_{p-p}$ et $20 V_{p-p}$ pour des espaces inter-électrodes variant de 1 à 10 μm . La fréquence joue également un rôle crucial sur l'adressage des NTCs, dans la mesure où le phénomène de DEP repose sur la polarisation des NTCs et de leur milieu d'immersion. En effet, la fréquence intervient dans l'expression du facteur de Clausius-Mossotti (CM), dont dépendent l'intensité de la force de DEP ainsi que son signe. Burg et al.,⁴¹ ont étudié l'impact de l'augmentation de la fréquence sur l'assemblage de SWNT. La Figure

2-19 montre les différentes densités de NTCs obtenues entre les électrodes (sous l'effet de la DEP positive) lorsque la fréquence varie.

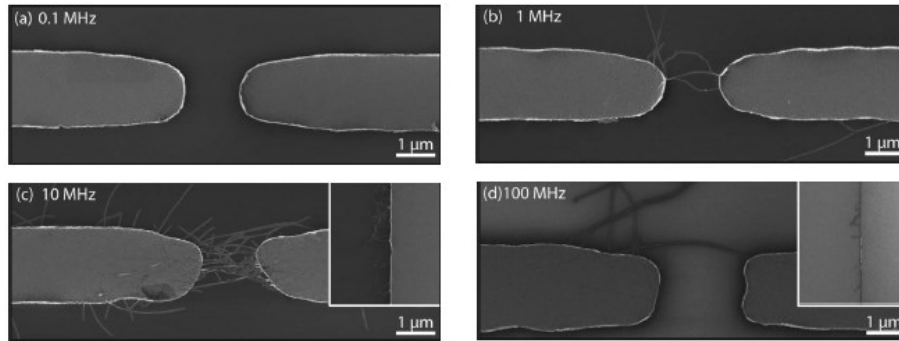


Figure 2-19: Etude de l'assemblage de SWNTs à potentiel constant $V_{pp}=3$ V et à différentes fréquences (a) 100kHz, (b) 1MHz, (c) 10 MHz et (d) 100MHz ⁴¹.

L'absence de NTCs à 100 kHz a été attribuée à la prédominance du phénomène d'électroosmose (ACEO) qui empêcherait les nanotubes de s'attacher au bord des électrodes (mouvement de fluide du bord de l'électrode vers son centre). Au-delà de 1 MHz, la double couche électrique n'ayant pas le temps à se former, l'ACEO disparaît, ce qui permet aux NTCs de se poser sur les électrodes. Les vortex générés par la force électrothermique peuvent contribuer en revanche à augmenter la densité des NTCs dans l'espace inter-électrodes. À 100 MHz, la densité de NTCs a diminué à cause la faible force de DEP.

Il faut noter que le rendement d'assemblage dépend d'autres paramètres, tels que la longueur des NTCs, la durée d'application du champ, les interactions NTC/NTC et NTC/électrodes.

Yang et al. ⁴² ont étudié les interactions entre NTCs de différentes longueurs. Lorsque des nanotubes de différentes tailles sont présents au sein d'un même échantillon, les NTCs les plus longs (longueur comparable à celle de l'espace inter-électrodes) sont soumis à une force de DEP plus importante que les plus petits et se déplacent donc plus rapidement vers les électrodes. Yang et ses collaborateurs ont montré que lorsque ces longs NTCs arrivent au voisinage d'une électrode, leur axe longitudinal s'aligne parallèlement aux lignes de champ et l'intensité de ce dernier est plus importante à leurs extrémités, ce qui permet d'y attirer les NTCs les plus courts (forces attractives sur la Figure 2-20-b). De plus, ils ont montré que lorsque deux NTCs de taille comparable à celle

du gap sont placés entre les électrodes, ils subissent des forces répulsives les empêchant de se rapprocher latéralement (Figure 2-20-a). Ces forces répulsives diminueraient lorsque la taille des NTCs devient inférieure à celle du gap. Ainsi, la taille du gap peut être choisie en fonction de celle des NTCs, suivant le type d'assemblage que l'on souhaite obtenir.

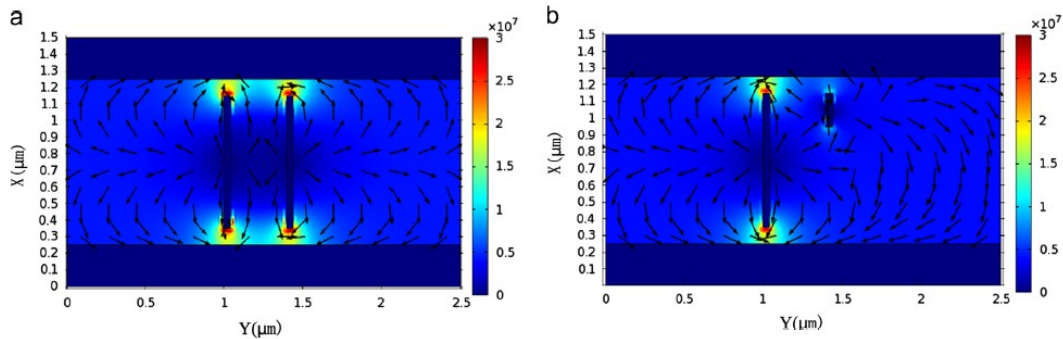


Figure 2-20: Simulation de la distribution du champ électrique autour de deux NTCs (a) de mêmes longueurs et (b) de longueurs différentes ⁴².

Finalement, le choix de la forme des électrodes revêt une grande importance puisqu'il détermine la cartographie du champ électrique. Il sera fait en fonction du type d'assemblage recherché (positionnement d'un seul NTC, formation d'un film dense de nanotubes, etc.) Les électrodes classiquement employées sont de forme rectangulaire (parallèles), arrondies ou pointues (en face à face)⁴³ comme illustré sur la Figure 2-21.

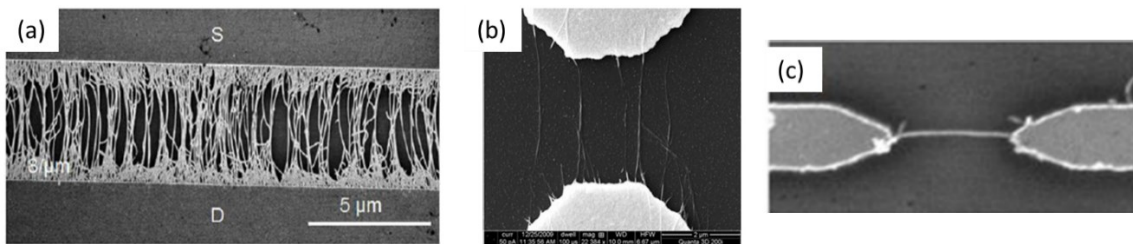


Figure 2-21 : Images MEB de SWNTs assemblés par DEP entre des électrodes de forme (a) rectangulaire⁴⁴ (b) arrondie⁴⁵ et (c) pointue⁴⁶.

- **Propriétés électriques de NTCs assemblés par DEP**

L'intégration de NTCs dans les dispositifs électroniques nécessite un contact ohmique avec les électrodes sur lesquelles ils se sont positionnés. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'interface entre les nanotubes et les électrodes. Vijayaraghavan et al.,⁴⁷ ont positionné des SWNTs par DEP entre des électrodes en palladium. La résistance du système (nanotubes + résistances de contacts NTCs/électrodes) a été diminuée par une étape de recuit (200°C (2h)) et s'est révélée encore réduite après un deuxième dépôt de métal sur les extrémités des SWNTs (Figure 2-22-c). Cette chute de résistance est liée à la suppression des résidus de surfactants ou bien des différentes impuretés attachées aux SWNTs durant les étapes de fabrications. L'ajout d'une deuxième couche métallique améliore par ailleurs l'interface car les SWNTs sont alors totalement entourés de métal.

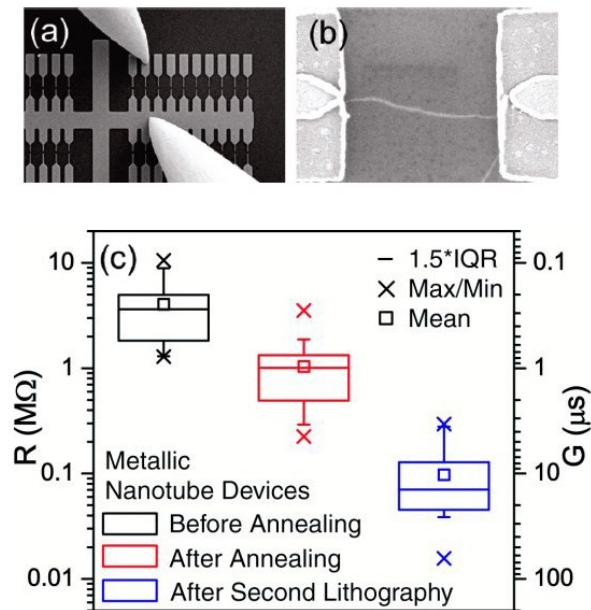


Figure 2-22: (a) Méthode de caractérisation électrique du dispositif. (b) Dépôt de la deuxième couche de métal à partir des extrémités du SWNT. (c) Evolution de la résistance mesurée avant recuit, après recuit et après le deuxième dépôt de métal⁴⁷.

- **DEP couplée avec l'assemblage capillaire**

Les phénomènes diélectrophorétiques peuvent être combinés avec des forces capillaires pour assembler des NTCs. Cette technique consiste à confiner une goutte entre les électrodes

dédiées à la DEP et une lame de verre, l'ensemble du système étant placé sur un porte-échantillon mobile. Le déplacement de ce dernier est synchronisé avec l'application du champ électrique. Seichepine F et al⁴⁸, ont montré que cette stratégie est très efficace pour le positionnement de film de NTCs dans des sites spécifiques et facilement applicable à grande échelle. Cependant, elle nécessite un nombre important d'étapes technologiques (3 étapes de photolithographies). La Figure 2-23 (b) montre un exemple d'un film de NTCs assemblés par cette méthode.

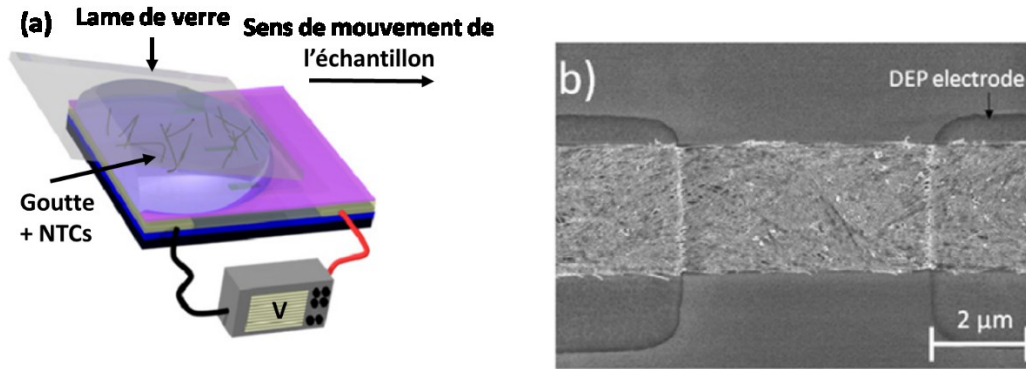


Figure 2-23: Assemblage de NTCs par DEP couplée aux effets capillaires. (a) Dispositif mis en place pour le dépôt contrôlé des NTCs. (b) Film de NTCs positionnés par cette méthode⁴⁸.

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible de jouer sur plusieurs paramètres pour contrôler l'assemblage de NTCs par application d'un champ électrique non uniforme entre deux électrodes et modifier les caractéristiques électriques du dispositif ainsi obtenu.

Dans ce qui suit, nous nous attacherons à montrer comment de tels assemblages de nanomatériaux (nanotubes de carbones mais également NanoFils de Silicium (NF-Si)) peuvent conduire à des applications de type capteurs chimiques.

2.5 Les capteurs chimiques à base de nanomatériaux

Les nanomatériaux comme les NTCs ou les NF-Si suscitent beaucoup d'intérêt de par leurs potentialités (rapport surface/volume élevé, fonctionnalisation de surface...). Pour ces raisons, plusieurs travaux ont été menés avec l'objectif de les intégrer dans des dispositifs de type capteurs.

Dans ce qui suit, nous citons des exemples de travaux impliquant ces nano-matériaux dans le domaine des capteurs chimiques.

2.5.1 Les capteurs de gaz

Ce type de capteur peut avoir deux principales configurations : « Chemiresistor » ou « CHEMFET » (voir paragraphe 2.3.4). La Figure 2-24 illustre ces deux configurations. Le principe de détection de ces capteurs repose sur la variation de la résistance du système suite à des interactions entre les molécules de gaz et le matériau sensible.

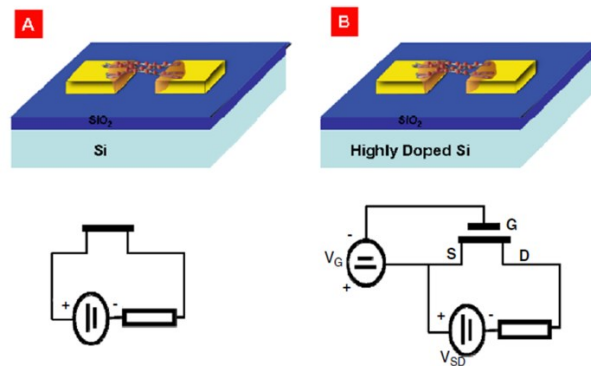


Figure 2-24: Configuration (A) Chemiresistor (B) CHEMFET. Les électrodes sont reliées par un matériau sensible aux gaz ⁴⁹.

Les premiers travaux ayant mis en évidence le fort potentiel des NTCs pour la détection de gaz ont été publiés par Kong et al. ⁵⁰. Les auteurs ont montré que les SWNTs ont une forte sensibilité à deux types de gaz : NO₂ et NH₃. Le changement de la conductance a été attribué au comportement donneur ou accepteur du gaz. La Figure 2-25 montre un exemple de la variation de la conductance après l'exposition du capteur aux gaz pour la configuration CHEMFET.

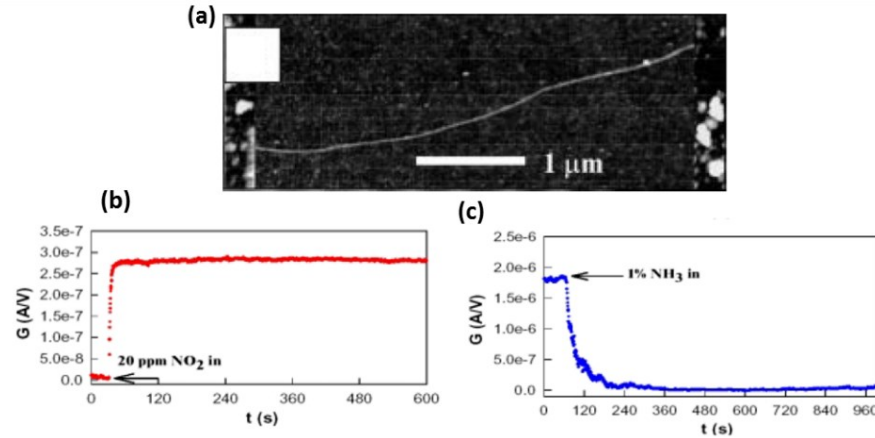


Figure 2-25: (a) Image AFM du capteur de gaz constitué d'un SWNT entre 2 électrodes. Réponse du capteur suite à son exposition aux gaz (b) NO₂ (c) NH₃ ⁵⁰.

Les NF-Si ont suscité beaucoup d'intérêt pour la détection de gaz. Ces matériaux présentent les mêmes avantages que les NTCs (rapport d'aspect élevé, possibilité de les fonctionnaliser, compatibilité avec les techniques de la microélectronique...). Ainsi, plusieurs types de gaz ont été testés, tels que les gaz NO₂, H₂ et le NH₃ ⁵¹. La Figure 2-26 montre un exemple du capteur de gaz à base de NF-Si en configuration CHEMFET.

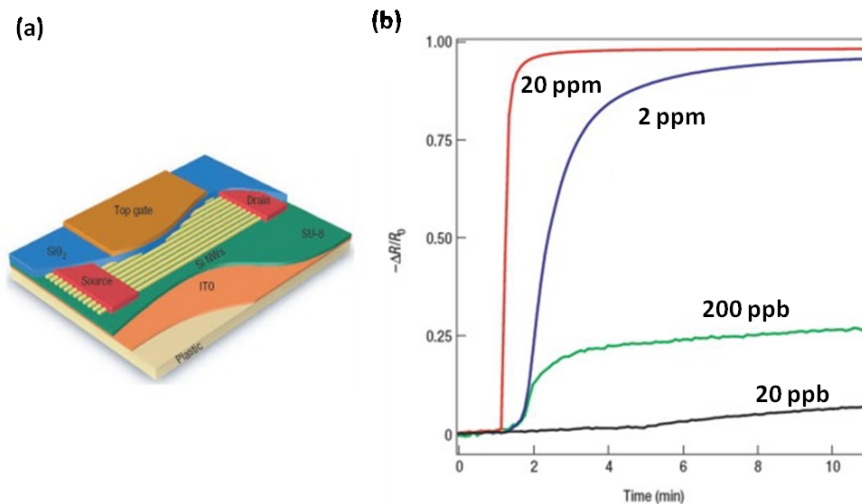


Figure 2-26: Capteur obtenu à partir d'un film de NF-Si. (a) Illustration de la structure du capteur, (b) Réponse électrique du capteur après son exposition à différentes concentrations de gaz NO₂ ⁵¹.

2.5.2 Les capteurs en phase liquide

- **Les capteurs de pH**

Les capteurs de pH ont une grande importance dans plusieurs secteurs industriels, y compris l'analyse de l'eau, le traitement des aliments.... Dans ce contexte, les ISFETs sont considérés comme les capteurs le plus répandus.

Les premiers ISFETs développés ont permis d'avoir une sensibilité de 30 mV/pH en utilisant une couche de d'oxyde de silicium. Cependant ce matériau possède une faible capacité de diffusion d'ions à son interface. Pour cette raison, il a été remplacé par d'autres matériaux comme le Si_3N_4 , Al_2O_3 ou le Ta_2O_5 . Par la suite, la sensibilité a été améliorée pour atteindre la limite théorique (« réponse Nernstienne ») de 59 mV/pH pour un intervalle de pH de 1 à 12 ⁵².

Malgré la fiabilité de ce système, l'utilisation d'une électrode de référence limite sa miniaturisation. Pour cette raison, plusieurs études ont été faites en allant vers une configuration qui ne nécessite pas la présence de cette électrode. On parle alors des structures « chemiresistors ».

En utilisant cette configuration, Li Pet al.,⁵³ et Gou P et al.,⁵⁴ ont démontré que les SWNTs fonctionnalisés avec des groupements d'acide carboxylique (COOH) sont sensibles au pH. Les auteurs ont trouvé une dépendance linéaire entre la résistance des NTCs et les différentes valeurs de pH (Figure 2-27). A ce jour, le principe de fonctionnement de ces capteurs reste un sujet de débat. Li Pet al.,⁵³ ont attribué la variation de la résistance soit à la protonation et la déprotonation de groupes COOH , ou à la déformation du nuage électronique à la surface de NTCs suite à des interactions avec des protons.

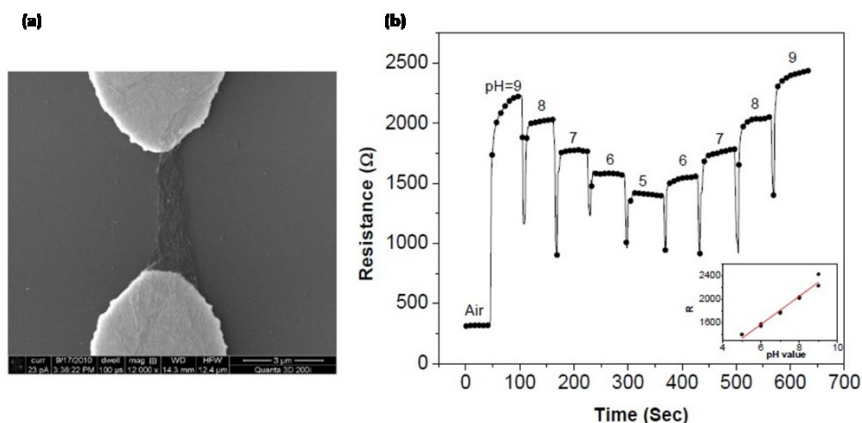


Figure 2-27: (a) Image MEB du capteur de pH à base de SWNT-COOH (b) Variation de la résistance en fonction du temps pour plusieurs valeurs de pH ⁵³.

L'étude d'un tel système nécessite de prendre en compte deux facteurs : l'impact de la double couche électrique (EDL) qui se forme à la surface de NTCs et la variation de la conductivité de la solution. En effet, la présence de l'EDL peut affecter la conductance du NTC à sa surface ou à son interface avec les électrodes. De plus, sa présence et son intensité sont directement liées à la fréquence. La conductivité, quant à elle, a une influence directe sur la concentration des ions. A notre connaissance, il n'existe pas des travaux dans la littérature étudiant l'impact de ces deux facteurs sur les performances analytiques du capteur.

Dans cette partie, nous avons montré l'avantage de l'utilisation de nanomatériaux dans des applications de type capteur. Au cours de cette thèse, nous avons choisi de travailler avec des nanomatériaux et de les intégrer dans des capteurs en milieu liquide. Parmi l'ensemble des nanomatériaux étudiés, nous nous sommes intéressés aux nanotubes de carbone.

- Les biocapteurs

Un biocapteur est un outil conçu pour transformer une interaction biomoléculaire ou cellulaire en un signal électrique. Ce dispositif est composé d'un « élément de reconnaissance biologique » ou « bio-récepteur » immobilisé à la surface d'un transducteur. Les bio-récepteurs utilisés dans les biocapteurs sont classés en trois groupes en fonction de leurs mécanismes : groupe biocatalytique comprenant des enzymes, groupe de bio-affinité comprenant des anticorps et des acides nucléiques, et des microorganismes (cellules, bactéries) ⁵⁵.

L'un des nanomatériaux explorés pour la fabrication de biocapteurs est le NTC monoparoï. Les groupes de Chen R J et al.,⁵⁶, Besteman K et al.,⁵⁷ et Star A et al.,⁵⁸ ont été les premiers à démontrer la grande potentialité des NTCs pour la bio-détection (Figure 2-28 (a) et (b)). Cependant, il a été constaté que certaines espèces biologiques, comme les protéines, ont tendance à se physisorber spontanément aux NTCs de manière non spécifique. La fonctionnalisation du nanotube doit donc non seulement permettre la reconnaissance de la molécule cible mais aussi empêcher l'accrochage d'autres molécules.

La compréhension totale du fonctionnement de ces capteurs reste un sujet à débat. La prédominance du rôle du nanotube par rapport aux zones de contact électrique à l'interface du NTC et les électrodes est mise en question. Les auteurs ont montré que cette barrière de potentiel peut modifier la réponse finale du capteur⁵⁹.

Une autre voie proposée dans la littérature est l'utilisation des nanofils de silicium (NF-Si). La première biocapteur à base de (NF-Si) mise en œuvre par le groupe de Cui Y et al.,⁶⁰. Les auteurs ont démontré que des protéines peuvent être détectées avec des NF-Si fonctionnalisés avec des biotines. Il a été démontré aussi la possibilité de détecter un virus unique à partir d'un NF-Si fonctionnalisés avec des anticorps spécifiques du virus de la grippe (Influenza A)⁶¹ (Figure 2-28 (c) et (d)).

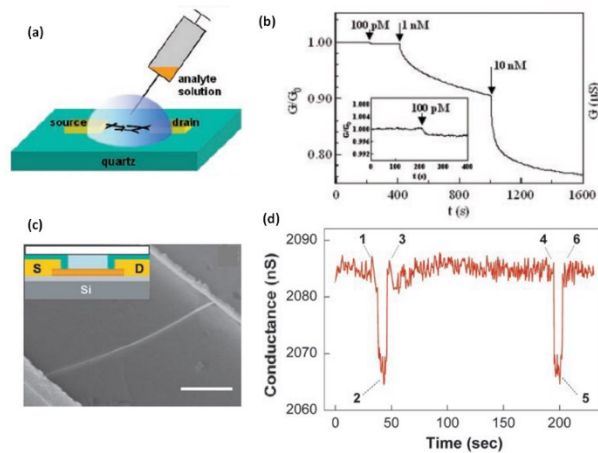


Figure 2-28: (a) Schéma de principe du biocapteur à base de nanotubes de carbone (b) réponse électrique du capteur après son exposition aux différentes concentration de protéines⁵⁶. (c) Image MEB du biocapteur à base d'un seul nanofil de silicium (d) Evolution de la conductance du capteur avant et après l'attachement du virus (position 2 et 5)⁶¹.

2.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons passé en revue les différentes méthodes de fabrication de dispositifs à base de NTCs. Nous avons mis en évidence les avantages de la diélectrophorèse par rapport aux autres techniques. Ensuite, nous avons montré que ces structures pouvaient être utilisées comme capteurs en milieu sec ou liquide. Cependant, l'absence d'une bonne compréhension de l'impact d'une part de la méthode d'élaboration et d'autre part de facteurs tels que la conductivité sur les performances analytiques des capteurs en milieu liquide freine leur développement.

Le chapitre suivant a pour objectif la compréhension de l'impact de différents paramètres de DEP combinés aux forces hydrodynamiques sur la densité finale de NTCs. Dans ce contexte, nous présenterons les différentes étapes suivies pour l'étude du positionnement de NTCs par DEP.

Chapitre 3 Etude et caractérisation de nanotubes de carbone assemblés par diélectrophorèse

3.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons montré l'intérêt d'intégrer des NTCs dans des dispositifs électroniques pour des applications de type capteurs. Le présent chapitre vise à étudier de quelle manière le phénomène de diélectrophorèse peut être exploité pour positionner des NTCs entre deux électrodes et ajuster leur densité de surface. Ceci implique différentes étapes, telles que la modélisation par éléments finis des électrodes en vue de l'étude des forces en jeu, la réalisation des dispositifs en salle blanche, l'assemblage des NTCs par DEP ainsi que l'analyse du positionnement des NTCs par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des matériels et méthodes mis en œuvre. Dans une seconde partie, nous présenterons les résultats obtenus puis nous discuterons du lien entre les caractéristiques du champ électrique appliqué et celles des assemblages obtenus. Nous conclurons ce chapitre par une analyse des caractéristiques électriques $I(V)$ mesurées à l'air, pour deux types de matériaux d'électrodes (l'or et le titane).

3.2 Méthodologies expérimentales

Dans ce qui suit, nous présentons les étapes technologiques permettant la fabrication des échantillons afin de les utiliser pour l'assemblage de nanotubes de carbone par diélectrophorèse.

Toutes les étapes de microfabrication de ces systèmes d'électrodes ont été réalisées au sein de la plateforme NanoLyon de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) ou de celle du Laboratoire des Nanotechnologies et Nanosystèmes (LN2) de Sherbrooke (Québec).

Les nanotubes de carbone utilisés durant cette thèse sont des NTCs monoparois fonctionnalisés avec des groupements d'acide carboxylique (SWNTs-COOH, Sigma-Aldrich). Ce choix est basé sur l'analyse des différents travaux visant la fabrication de capteurs chimiques en milieu liquide à base de NTCs (voir chapitre 2 partie 2.5.2). Les caractéristiques de ces NTCs sont les suivantes :

- Longueur : 0.5 - 1.5 μm
- Diamètre : 4 – 5 nm
- Forme : Poudre
- Pureté : $\geq 90 \%$
- Impuretés : 5 – 8 % métaux
- Solubilité : 100 $\mu\text{g/ml}$ dans l'eau
- Densité des groupements COOH : 1 – 3 % atomique

3.2.1 Description des électrodes employées

Le système d'électrodes réalisé pour l'assemblage des NTCs est présenté sur la Figure 3-1. Chaque cellule comporte 15 électrodes en regard, en forme de pointe, afin de permettre le positionnement précis des NTCs dont on cherche à faire varier la densité. Les distances inter-électrodes sont égales à 3 ou 5 μm . Au total, le masque comporte 24 cellules.

Deux types d'électrodes ont été déposées avec la technique d'évaporation thermique : en or et en titane.

- Pour les électrodes en or : une couche d'accroche de titane de 5 nm a été déposée préalablement à la couche d'or, d'épaisseur 150 nm.
- Pour les électrodes en Titane : une couche de titane d'épaisseur 150 nm a été directement déposée sur les substrats en silicium oxydé.

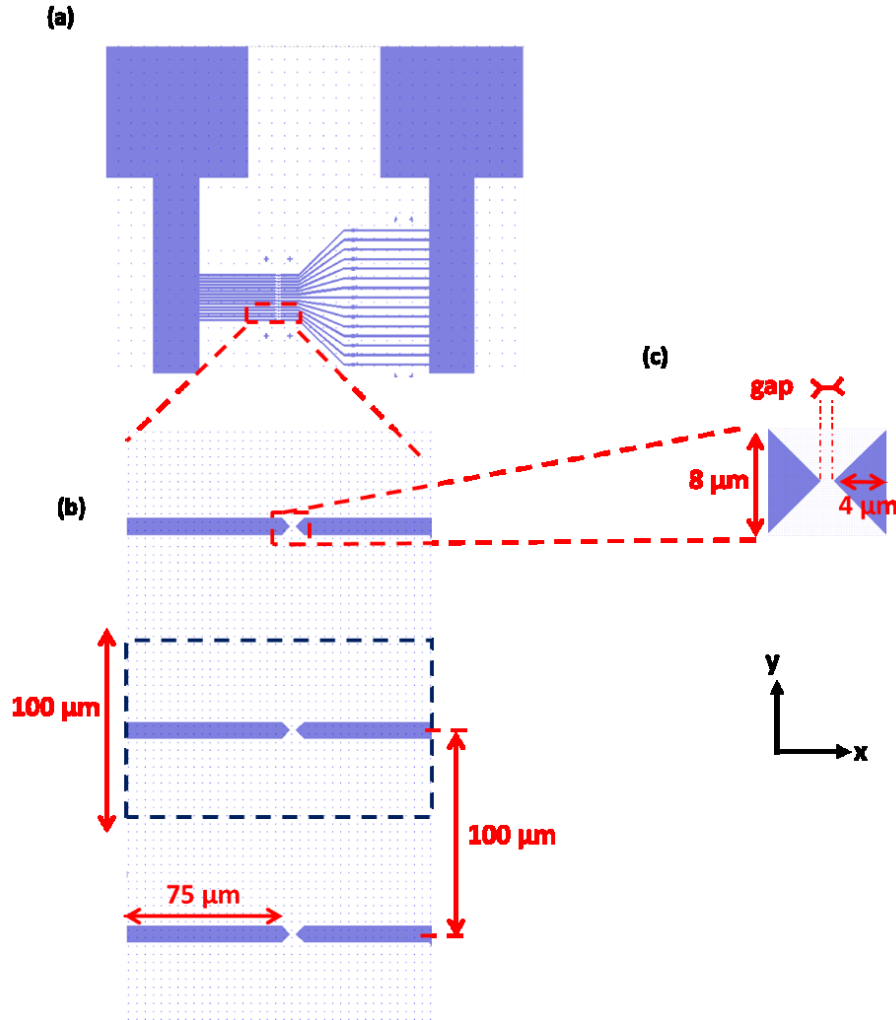


Figure 3-1: (a) Cellule utilisée pour l'assemblage de NTCs, constituée de 15 électrodes en regard. (b) Zoom sur 3 paires d'électrodes de (a). (c) Vue agrandie de l'espace inter-électrodes.

3.2.2 Modélisation par éléments finis

- **Modèle d'étude 3D pour le calcul du champ électrique**

Les calculs de la distribution du champ électrique et de la force de diélectrophorèse ont été effectués à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics® (version 5.3a) en utilisant le module AC/DC. Ce dernier résout l'équation de Laplace $\nabla^2 V = 0$ pour calculer le potentiel en tout point du domaine d'étude puis $\mathbf{E} = -\nabla V$ pour en déduire le champ électrique. Le modèle utilisé pour les simulations est composé de deux doigts d'électrodes inclus dans un parallélépipède rectangle représentant une

boîte d'eau ($100 \times L \times H \mu\text{m}^3$) (Figure 3-2). La condition de symétrie dans la direction y (cf. Figure 3-1 (b)) nous a permis de fixer la largeur de la boîte ($100 \mu\text{m}$). Cependant, les valeurs L et H seront fixées suivant la variabilité spatiale du potentiel électrique dans les directions x et z (voir partie 3.3.2). En réalité, l'épaisseur des électrodes (150 nm) est négligeable devant celle du milieu (quelques dizaines de μm). Pour cette raison, les électrodes sont modélisées comme de simples surfaces. De plus, l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium (SiO_2) n'est pas prise en compte dans le modèle. La permittivité relative du SiO_2 étant beaucoup plus faible que celle de l'eau ($\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9 \ll \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78$), on peut en effet faire l'hypothèse que les lignes de champ ne pénétreront pas dans le substrat.

La conductivité et la permittivité du milieu sont fixées à 14 mS/m (conductivité d'une suspension de NTCs de concentration $100 \mu\text{g/ml}$) et $78 \times \epsilon_0$ respectivement. La distance inter-électrodes est fixée à 3 ou $5 \mu\text{m}$ selon le cas étudié. La Figure 3-2 illustre le modèle physique simplifié 3D adopté pour une distance inter électrodes de $5 \mu\text{m}$.

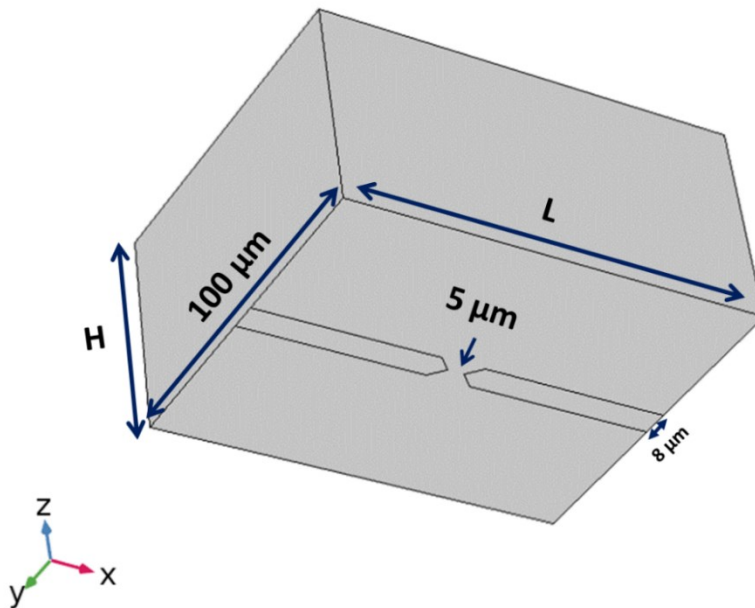


Figure 3-2: Modèle physique en 3D utilisé pour le calcul de la distribution du champ électrique dans l'espace inter-électrodes.

- **Choix du maillage**

Le choix du maillage résulte d'un compromis entre la précision et le nombre de points nécessaires, dont dépend notamment la puissance de calcul requise. La finesse du maillage est augmentée près du bord des électrodes, en raison du fort gradient de champ auquel on peut s'attendre dans ces régions. La Figure 3-3 montre le modèle après maillage.

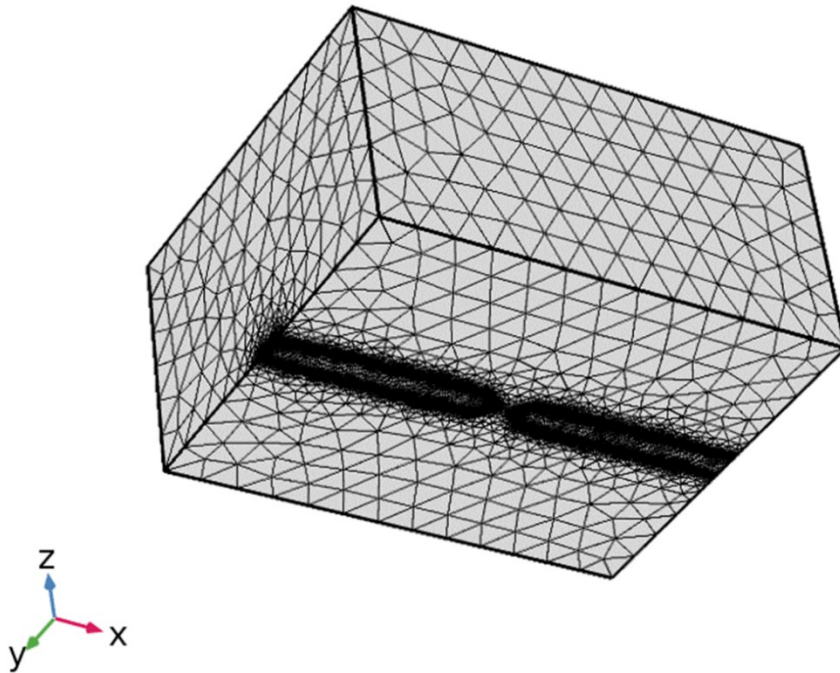


Figure 3-3: Maillage du modèle physique.

- **Définition des conditions aux limites**

Les conditions aux limites sont fixées en imposant des potentiels de +1.06 V et - 1.06 V (valeur efficace pour une tension 3Vp-p) dans les zones correspondant aux électrodes (conditions de Dirichlet). Suite à l'hypothèse mentionnée dans la partie 3.3.2 ($\epsilon_{SiO_2} = 3.9 \ll \epsilon_{H_2O} = 78 \times \epsilon_0$), nous avons appliqué les conditions de Neumann sur la surface A ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{j} = 0$), avec \mathbf{j} le vecteur densité de courant. En raison des symétries, les mêmes conditions aux limites ont été appliquées sur les surfaces B et C (Figure 3-4), ainsi que sur les surfaces D et E. Bien qu'il n'existe pas de réelle

symétrie sur ces deux dernières surfaces, ces conditions sont acceptables dès lors que le choix de la dimension L n'affecte plus pas la distribution spatiale du potentiel et les lignes de champ électrique dans l'espace inter-électrodes.

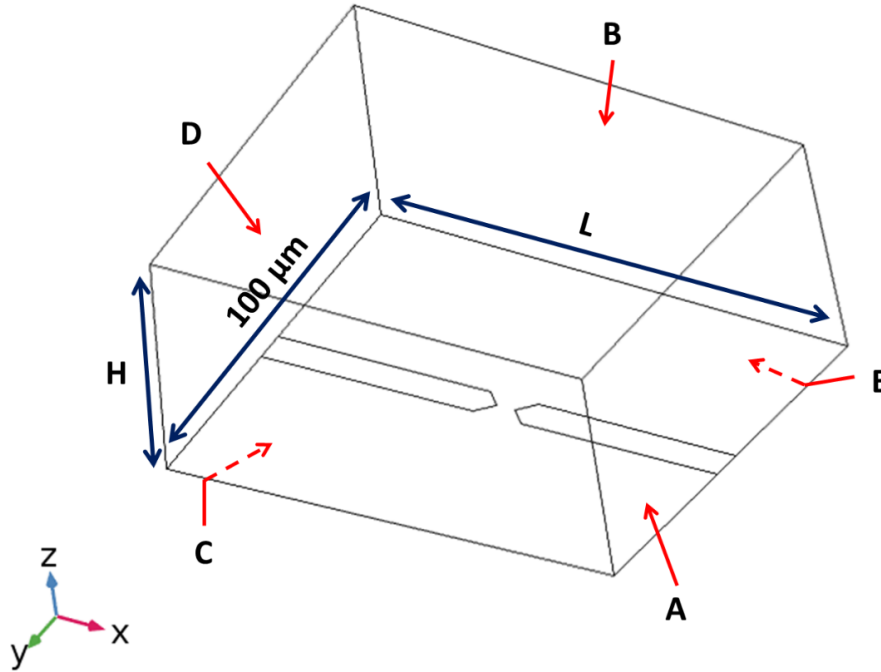


Figure 3-4: Définition des conditions aux limites.

- **Modèle 2D simplifié pour l'étude comparative des forces en jeu**

L'objectif de cette étude est de comparer les ordres de grandeur des forces F_{DEP} , F_{T_ETH} et F_{T_ACEO} , dont l'expression est donnée au chapitre 2. Pour cette étude, nous nous ramenons à un modèle simplifié en 2D, pour les raisons suivantes : les forces F_{T_ETH} et F_{T_ACEO} découlent de mouvements de fluides qui impactent tout le volume modélisé. Aussi, le maillage devra être fin y compris en dehors de l'espace inter-électrodes, ce qui peut augmenter considérablement le temps de calcul. Par ailleurs, dans le cas du calcul des effets électroosmotiques, l'expression de la vitesse de glissement ($\langle U_{ACEO} \rangle$), employée comme condition aux limites à la surface des électrodes pour

la résolution de l'équation de Navier-Stokes, n'est pas triviale pour la géométrie d'électrodes employée. Elle dérive de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski, exprimant la vitesse de glissement en fonction du champ tangentiel et de la différence de potentiel aux bornes de la double couche. Ramos et Green⁶² en ont cependant proposé une expression analytique (voir chapitre 1, équations 9 et 10) s'appliquant au cas d'électrodes parallèles.

Ainsi, dans la mesure où l'objectif visé consistait à comparer les ordres de grandeur entre les forces en jeu pour différentes conditions expérimentales, le modèle simplifié 2D équivalent au cas d'électrodes parallèles représenté sur la Figure 3-5 a été adopté pour ces simulations.

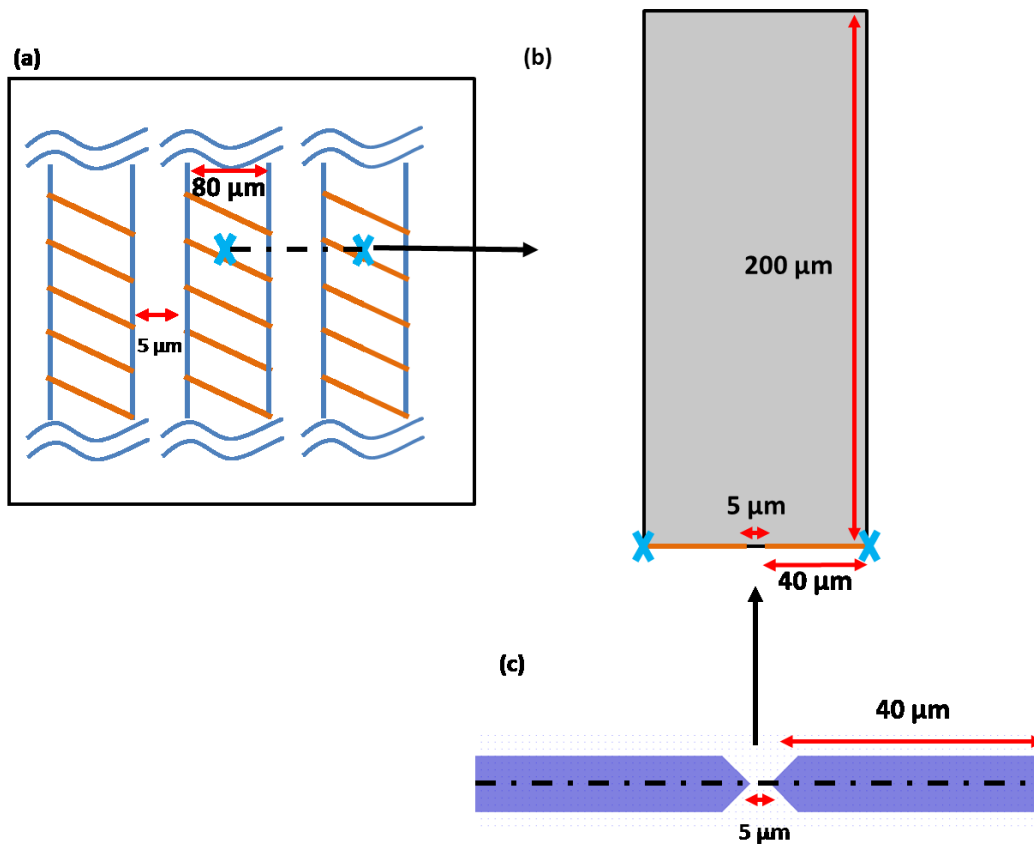


Figure 3-5: (a) Modèle simplifié 2D étudié consistant à se ramener au cas d'électrodes parallèles. (b) Modèle utilisé pour les simulations (plan normal aux électrodes). (c) Représentation des électrodes effectivement utilisées pour l'assemblage des NTCs par DEP. Le trait en pointillé représente la section étudiée pour l'étude en 2D.

- **Equations résolues et choix des conditions aux limites**

Trois modules ont été utilisés pour le calcul des différentes forces dans un seul fichier dans l'ordre suivant :

- (1) Module AC/DC : Nous avons fixé le potentiel des électrodes à ± 1.06 V.
- (2) Module Transfert de chaleur dans les solides : le passage d'un courant électrique à travers le milieu génère un échauffement par effet Joule. La variation de température qui en résulte est obtenue par résolution de l'équation 19³⁹ en prenant comme entrée le champ électrique E déjà calculé par le module AC/DC.

$$k\nabla^2 T + \sigma E^2 = 0 \quad (19)$$

Dans cette équation négligeant les effets de convection, k représente la conductivité thermique du fluide ($0,6 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$), σ sa conductivité électrique et T la température.

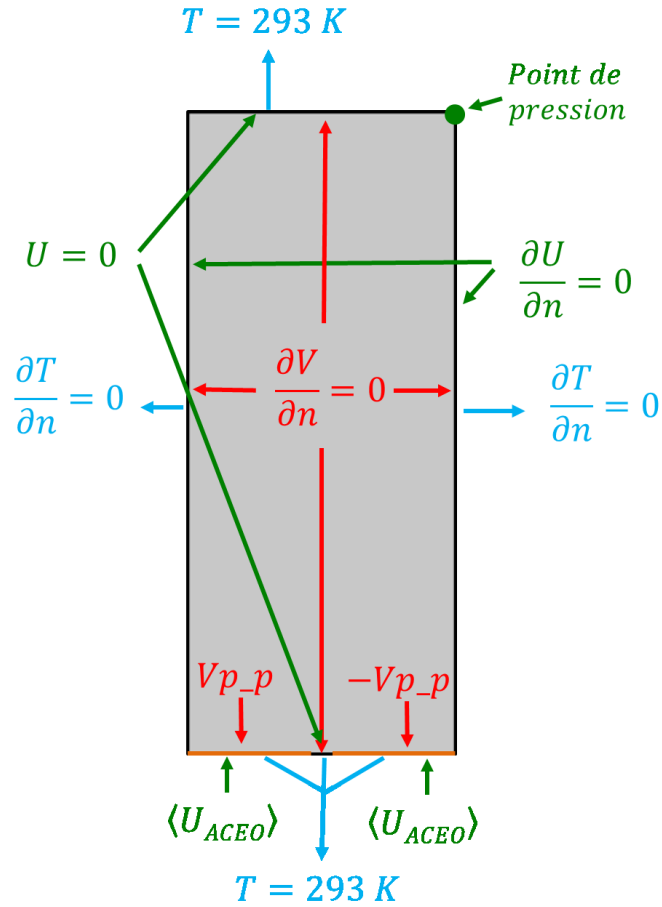
- (3) Module Flux laminaire (*spf*) : Pour l'analyse ETH, la vitesse du fluide est obtenue en résolvant l'équation de Stokes (équation de Navier-Stokes simplifiée aux faibles nombres de Reynolds, pour lesquels le terme inertiel est négligeable).

$$\mathbf{0} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (20)$$

dans laquelle p représente la pression, \mathbf{u} le champ de vitesse. \mathbf{F} correspond ici à la force électrothermique, force volumique agissant sur un élément de fluide obtenue d'après l'équation 12, prenant en entrée le champ de température calculé précédemment.

Pour l'analyse ACEO, la même équation est résolue, en appliquant comme conditions aux limites sur les électrodes $\langle U_{ACEO} \rangle$ (cf. équation 9 ch2), tandis qu'une vitesse nulle est appliquée aux parois.

Finalement, les forces F_{DEP} , F_{T_ACEO} et F_{T_ETH} ont été calculées en post-traitement à partir des équations 6, 11 et 15 décrites au chapitre 2.



Remarque: la force volumique $\langle f_{ETH} \rangle$ est appliquée sur tout le domaine

Figure 3-6: Conditions aux limites utilisées pour le calcul des forces hydrodynamiques et diélectrophorétique. Module AC/DC (rouge), Module Transfert de chaleur dans les solides (bleu ciel) et Module Flux laminaire (spf) (vert).

3.2.3 Fabrication des microélectrodes

Les électrodes sont déposées sur un substrat 4 pouces d'épaisseur 525 μm en silicium oxydé thermiquement (ACM, Villiers-Saint-Frédéric). La résistivité du Si est de 0.005 ohm.cm et la couche d'oxyde présente une épaisseur de 150 nm.

Les étapes de fabrication de systèmes d'électrodes sont décrites sur la Figure 3-7. Pour plus détails, se référer à l'Annexe A.

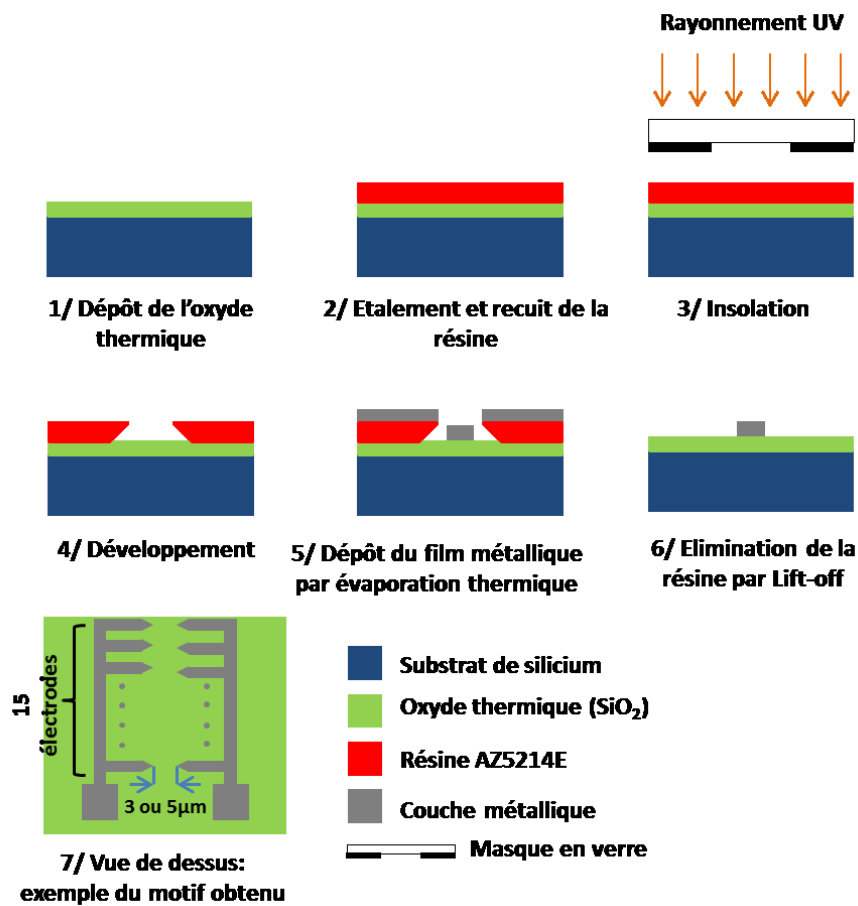


Figure 3-7: Etapes technologiques de fabrication des systèmes d'électrodes.

Dans cette partie, nous avons détaillé les étapes technologiques permettant la fabrication des systèmes d'électrodes pour le titane et l'or. Dans ce qui suit, nous présenterons les différentes étapes expérimentales permettant l'assemblage de nanotubes de carbone par diélectrophorèse.

3.2.4 Dispersion de NTCs

Contrairement aux NTCs non fonctionnalisés qui nécessitent l'utilisation d'un agent surfactant pour les disperser, les SWNT-COOH n'en ont pas besoin. En effet, dès que ces derniers entrent en contact avec l'eau, les groupements COOH à la surface des NTCs s'ionisent et se charge négativement (COO^-). Par la suite, un phénomène de répulsion se crée entre les NTCs, évitant ainsi leur agglomération.

Dans un premier temps, les SWNT-COOH sous forme de poudre sont pesés à l'aide d'une balance de précision (XS 204 Delta Range®) puis mis en suspension dans un tube Falcon contenant de l'eau déionisée de résistivité 19 M Ω /cm, afin d'obtenir deux solutions de concentrations 100 $\mu\text{g/ml}$ et 10 $\mu\text{g/ml}$, de conductivités respectives 14 mS/m et 0.76 mS/m. Par mesure de sécurité, cette étape a été toujours effectuée sous une hotte dédiée à la manipulation des matériaux volatiles (Safetech). Les NTCs sont ensuite dispersés à l'aide d'une sonde à ultra-sons (SONICS Vibra-Cell 75115-500 Watt) pour une durée de 10 minutes en mode pulsé (5 s On/ 5 s Off). Durant cette étape, et pour limiter la montée en température de la solution, nous avons installé le tube dans un bécher rempli de glaçons (Figure 3-8 (b)). Finalement, nous avons obtenu une dispersion homogène de NTCs. Il est à noter qu'après plusieurs tests, nous avons visuellement constaté que cette solution semble rester stable pour environ 7 heures. Il est ensuite nécessaire de disperser à nouveau la suspension de NTCs.

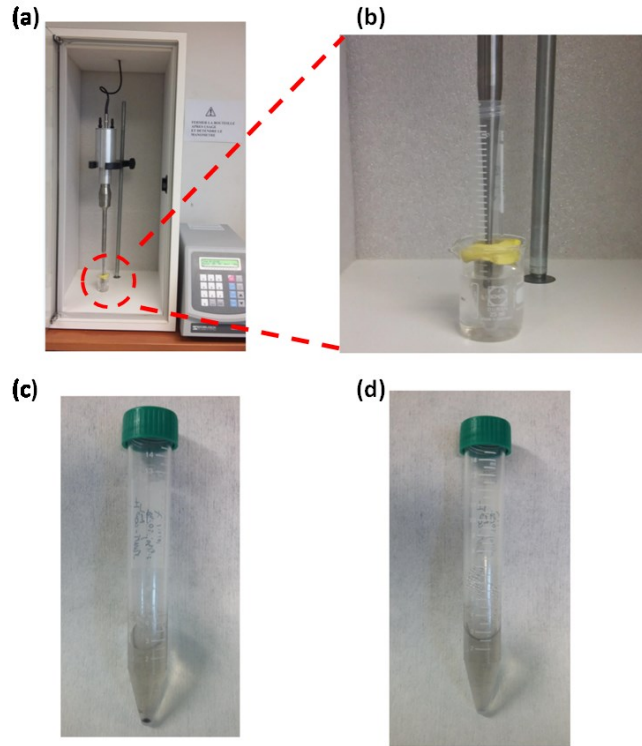


Figure 3-8: Procédé de dispersion des NTCs. (a) Dispersion à l'aide d'une sonde à ultrasons (b) Grossissement de (a), (c) solution de NTCs avant et (d) après la dispersion.

3.2.5 Alignement de NTCs par DEP

Pour le positionnement des NTCs par diélectrophorèse, 7 μl de la suspension sont déposés à l'intérieur d'un joint en silicone autocollant (Sigma-Aldrich, épaisseur 2.0 mm et diamètre 2.5 mm) placé au-dessus des électrodes. Une tension sinusoïdale est ensuite appliquée entre les plots d'alimentation à l'aide d'un système de pointes fabriqué au laboratoire Ampère (Figure 3-9 (b)). Ce dernier est connecté au générateur de tension de signaux arbitraires (Agilent 33250A, fréquence maximale 80 MHz) piloté depuis LabVIEW par GPIB, afin de contrôler précisément la durée d'application du champ. Les tensions appliquées sont contrôlées à l'oscilloscope (Agilent® DSO6034A-bande passante 300 MHz). Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 3-9. Avant coupure du champ, un léger flux d'azote permet l'éloignement de la goutte. Les expériences sont effectuées à température ambiante.

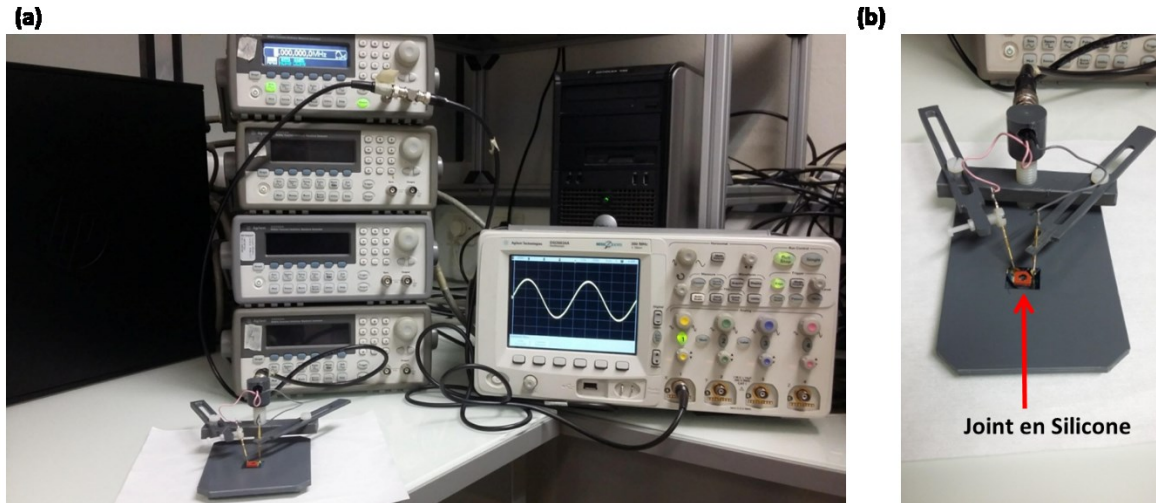


Figure 3-9: Dispositif expérimental utilisé pour l'assemblage des NTCs comprenant un générateur de tension, un oscilloscope et un système de pointes rétractables.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'impact sur les résultats d'assemblage de différents paramètres tels que la fréquence du champ électrique, sa durée d'application, la largeur du gap inter-électrodes et la concentration des NTCs. Afin de pouvoir évaluer séparément l'influence de chacun de ces paramètres, l'approche définie sur la Figure 3-10 a été suivie. Il faut noter que chaque expérience a été répétée deux fois afin d'étudier la reproductibilité des résultats.

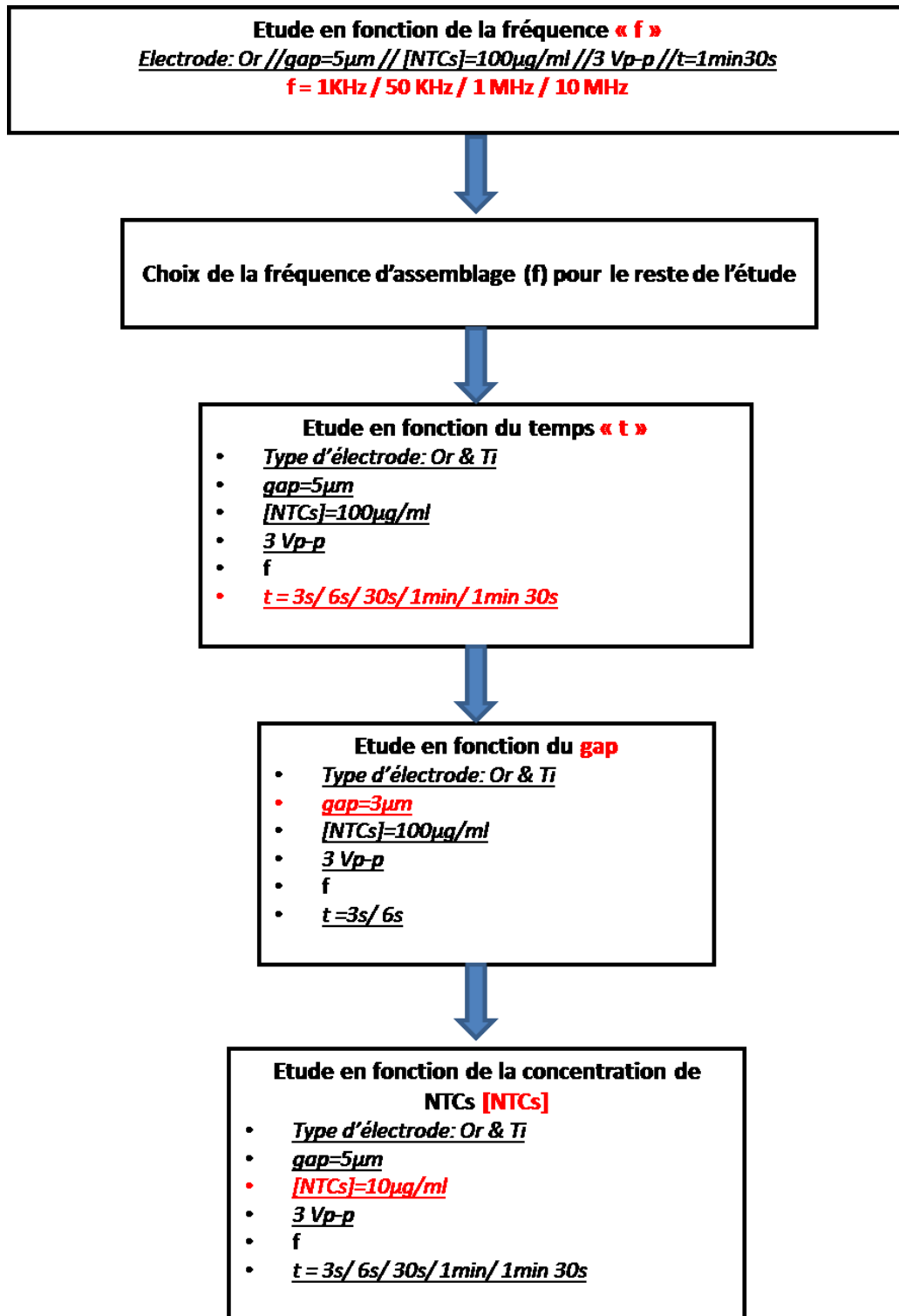


Figure 3-10: Illustration des étapes suivies pour l'étude de l'impact de différents paramètres sur l'assemblage de NTCs par DEP.

3.2.6 Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique des échantillons au Microscope Electronique à Balayage (MEB) (JEOL-JSM 7401F) a été effectuée après l'assemblage par DEP. Les échantillons ont été caractérisés avec une tension d'accélération de 5 KeV et un courant de 10 μ A. Il faut noter qu'il faut laisser les échantillons sécher à l'air libre pendant environ 3 heures avant d'initier cette étape, afin de s'assurer de l'évaporation totale du reste de la goutte.

3.2.7 Caractérisation électrique

Avant de procéder à cette étape, les échantillons sont clivés de façon à isoler chacune des électrodes afin d'extraire leurs caractéristiques électriques de chacune d'entre elles séparément. Ensuite, ils subissent une étape de recuit d'une durée de 2 h à 210°C sous flux d'azote. Cette étape permet l'amélioration de l'interface entre les NTCs et les électrodes et la désorption des impuretés se trouvant à la surface des nanotubes⁴⁷. Finalement, pour étudier les caractéristiques électriques des assemblages obtenus, des mesures I(V) sont effectuées en utilisant un sourcemètre Keithley 2636A et un système de mesure 4 pointes. Cette configuration consiste à utiliser deux pointes pour injecter un courant dans la structure et les deux autres pour mesurer la chute de tension à ses bornes. Cette séparation du circuit d'injection du courant de celui de mesure de la tension permet de s'affranchir des résistances des fils de la chaîne de mesure⁶³. Ces caractérisations sont réalisées à température ambiante. La Figure 3-11 illustre les détails de cette étape.

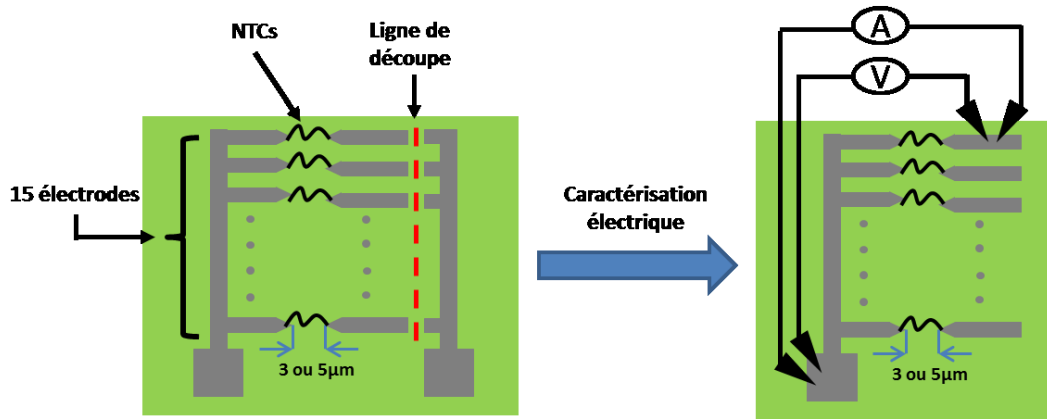


Figure 3-11: Illustration de la préparation d'une cellule d'électrodes après le dépôt de NTCs par DEP en vue des caractérisations électriques.

L'analyse des réponses électriques à l'air des NTCs a été effectuée comme suit :

- **Electrode en or**

Nous avons extrait la valeur de la résistance à partir de la pente de la régression linéaire pour chaque réponse $I(V)$ (Figure 3-12 (a)).

- **Electrode en titane**

Nous avons extrait la valeur de la résistance à partir de la pente de la régression linéaire entre 3.5 V et 4 V pour chaque réponse $I(V)$ (Figure 3-12 (b)).

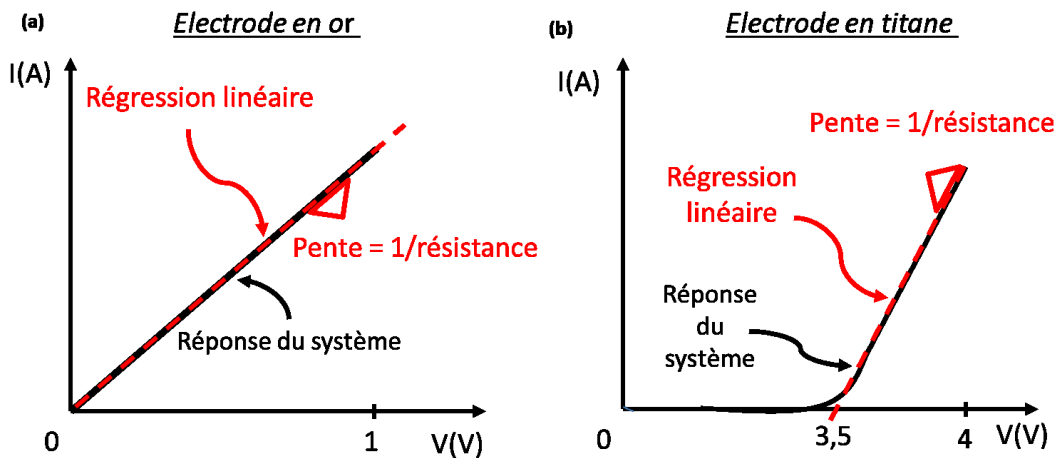


Figure 3-12: Courbes types illustrant la méthode suivie pour le calcul des résistances du système pour des NTCs assemblés entre des électrodes (a) en or (b) en titane.

3.2.8 Résumé : de la fabrication jusqu'à la caractérisation

La Figure 3-13 résume l'ensemble des étapes suivies de la fabrication des électrodes jusqu'à leur caractérisation.

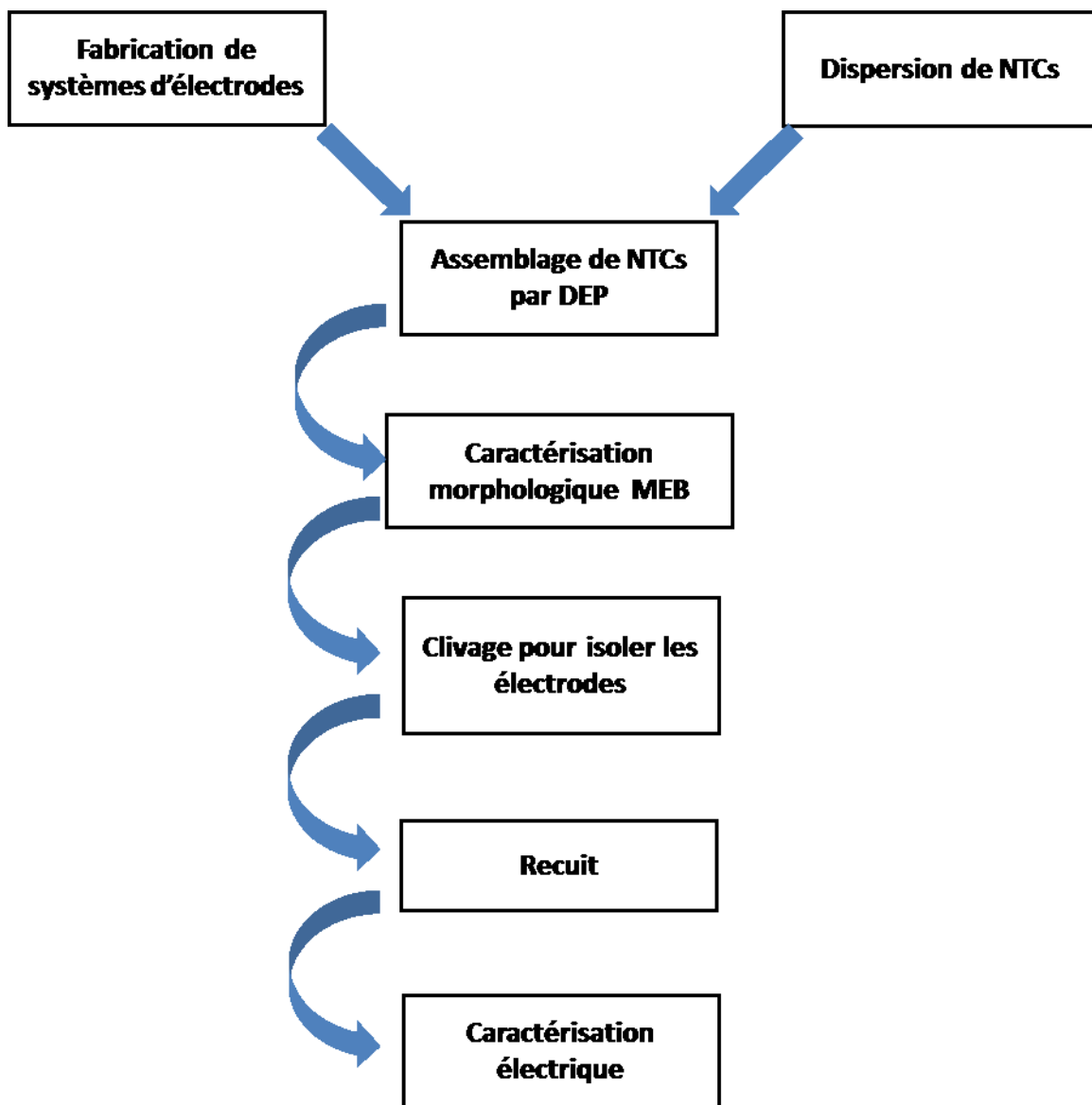


Figure 3-13: Résumé des différentes étapes suivies allant de la fabrication des électrodes jusqu'à leur caractérisation.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Système d'électrodes utilisé pour l'assemblage de NTCs par DEP

Un exemple de système d'électrodes utilisé pour l'assemblage de NTCs par DEP est présenté sur la Figure 3-14. La réalisation de plus d'une centaine de systèmes a montré le caractère reproductible du procédé de fabrication.

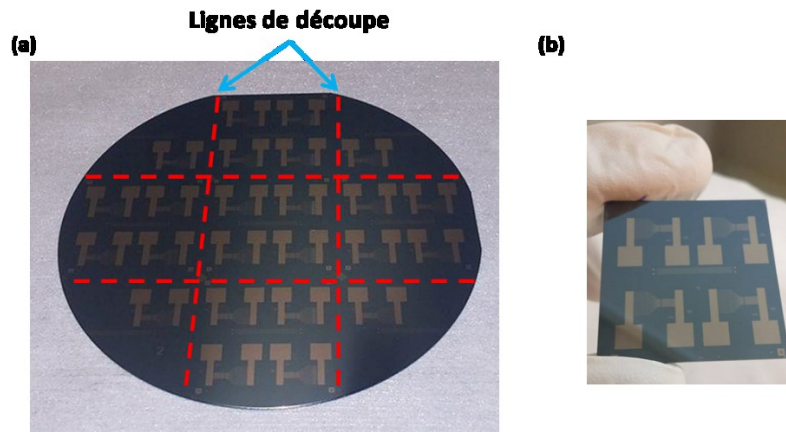


Figure 3-14: (a) Systèmes d'électrodes en titane déposés sur un substrat de silicium oxydé par évaporation thermique. (b) 4 cellules d'électrodes isolées après l'étape de découpe qui seront utilisées pour assembler les NTCs par DEP.

De nombreux travaux dédiés à l'étude de l'assemblage de nanotubes de carbone par diélectrophorèse sont fondés sur l'utilisation de microélectrodes de formes rectangulaires, circulaires ou pointues. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi des électrodes de forme pointue, car ces dernières offrent la possibilité de positionner de manière précise quelques NTCs ou un film de NTCs. Nous avons également choisi de tester deux types de métaux. Le premier, l'or, est le plus couramment employé pour le positionnement de nanotubes de carbone par diélectrophorèse^{64 65}. Son avantage est l'interface ohmique qu'il peut former avec les NTCs, mais il souffre de sa non compatibilité avec les filières de fabrication employées pour la microélectronique. Pour cette raison, nous avons choisi un deuxième métal qui satisfait cette dernière condition. Le groupe de S. Lim⁶⁶ a ainsi montré que le titane se présentait comme un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électronique à base de nanotubes de carbone. En effet,

ce matériau peut former un contact ohmique et a une bonne mouillabilité avec les nanotubes. Il est de plus bien moins cher que l'or. A notre connaissance, il n'est pas fait état dans la littérature de travaux portant sur l'assemblage de nanotubes de carbone par diélectrophorèse à partir d'électrodes en titane.

3.3.2 Modélisation de la distribution du champ électrique par élément finis

Pour déterminer la hauteur H du modèle physique utilisé, plusieurs valeurs ont été testées afin de trouver à partir de quel plan le potentiel électrique devient constant. Pour $H = 50 \mu\text{m}$ (Figure 3-15 (a)), on constate que le potentiel n'a pas atteint une valeur constante. En revanche, pour $H = 150 \mu\text{m}$ (Figure 3-15 (b)), le potentiel semble à peu près constant lorsque z tend vers H . On peut donc en déduire que le champ varie peu au-delà de $150 \mu\text{m}$. C'est donc cette hauteur que l'on retiendra afin d'assurer un bon compromis entre la validité des hypothèses considérées et la qualité du maillage. La Figure 3-15 montre la cartographie des potentiels obtenus pour les différentes valeurs de H . Finalement la valeur de « L » a été fixée en étudiant son impact sur la distribution de lignes de champ électrique à côté des pointes d'électrodes. Nous avons testé trois valeurs : $85 \mu\text{m}$, $103 \mu\text{m}$ et $123 \mu\text{m}$. Les résultats de ces calculs ont montré que les lignes de champs n'ont subi aucune déformation (voir Annexe B). Par conséquent, cette valeur a été fixée à $85 \mu\text{m}$.

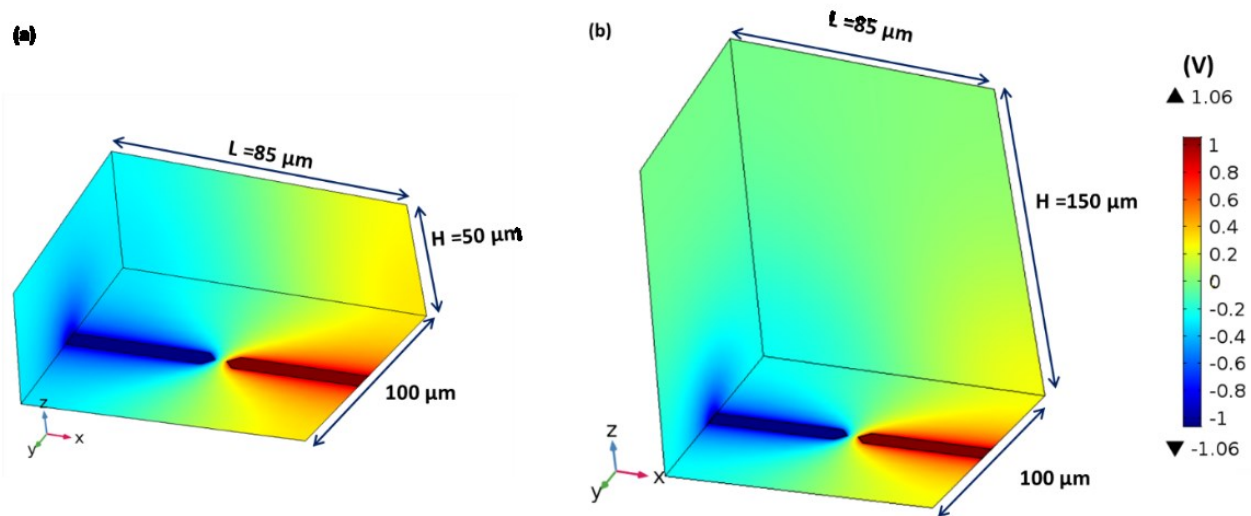


Figure 3-15: Tracé du potentiel pour différentes valeurs de H : (a) $50 \mu\text{m}$; (b) $150 \mu\text{m}$.

La distribution de potentiel électrique est représentée sur la Figure 3-16. Nous pouvons remarquer que celui-ci décroît rapidement à partir du bord des électrodes, où des champs importants seront ainsi obtenus.

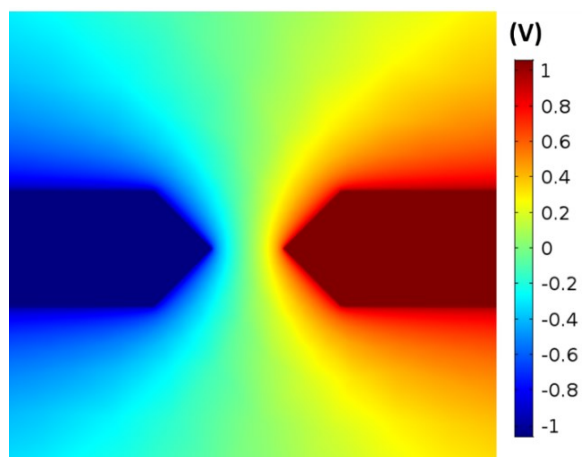


Figure 3-16: Evolution du potentiel dans l'espace inter-électrodes (plan $z=0$).

La distribution spatiale de l'intensité du champ électrique est quant à elle représentée sur la Figure 3-17.

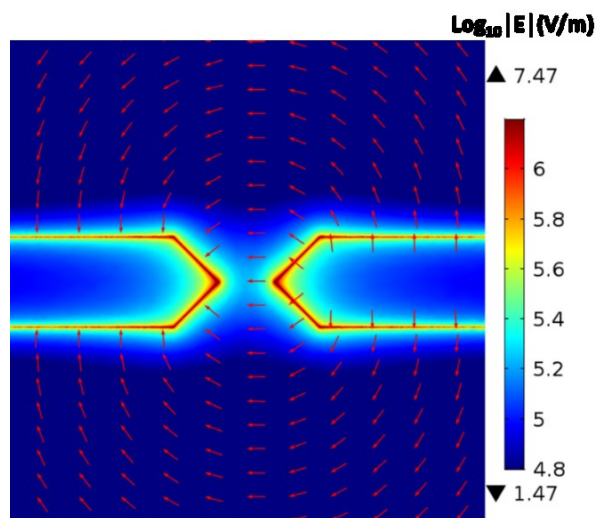


Figure 3-17: Tracé de l'intensité de la norme du champ électrique dans le plan des électrodes (Tension appliquée = 3 Vpp, fréquence = 1 MHz, distance inter-électrodes = $5\mu\text{m}$). Les flèches représentent les lignes du champ électrique.

Nous remarquons que la cartographie du champ électrique présente deux zones distinctes. La couleur bleue foncée représente les zones où l'intensité du champ est minimale. Ces dernières correspondent à la surface de l'oxyde SiO_2 et le centre des électrodes. Les parties avec la couleur rouge définissent quant à elles les zones où l'intensité du champ est maximale. Nous constatons, comme attendu, qu'elles se situent sur les bords des électrodes, l'intensité étant plus importante au niveau des pointes.

Ces simulations donnent une estimation des valeurs très importantes du champ électrique obtenues aux extrémités des électrodes (jusqu'à 10^7 V/m), vers lesquelles les NTCs seront attirés sous l'effet de la DEP positive.

Dans les parties qui suivent, nous présenterons les résultats expérimentaux liés au positionnement des NTCs par DEP.

3.3.3 Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la fréquence

Comme mentionné au chapitre 2 (section 2.2.3), après la synthèse des NTCs, 2/3 d'entre eux sont semi-conducteurs, les autres étant métalliques. Par conséquent, nous avons étudié la dépendance du facteur Clausius-Mossotti pour ces deux types de NTCs en fonction de la fréquence et la conductivité du milieu (équation 7, chapitre 2). Toutes les valeurs utilisées pour ce calcul sont résumées dans le Tableau 3-1.

Paramètres de calcul de facteur Clausius-Mossotti			
<i>Variables</i>	<i>Description</i>	<i>Valeur</i>	<i>Références</i>
l	Longueur SWNT-COOH	1.5 μm	-
r	Rayon SWNT-COOH	4 nm	-
ϵ_0	Permittivité du vide	$8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$	41
ϵ_m	Permittivité de l'eau	$80 \times \epsilon_0 (\text{Fm}^{-1})$	41
ϵ_{s_SWNT}	Permittivité d'un SWNT semi-conducteur non fonctionnalisé	$5 \times \epsilon_0$	41 67
ϵ_{m_SWNT}	Permittivité d'un SWNT métallique non fonctionnalisé	$103 \times \epsilon_0^*$	41
σ_m	Conductivité de l'eau	5.5 $\mu\text{S/m}$	41
$\sigma_{_SWNT-COOH}$	Conductivité d'un SWNT-COOH	590 S/m	68
σ_{m_SWNT}	Conductivité d'un SWNT métallique non fonctionnalisé	103 S/m	69
σ_{s_SWNT}	Conductivité d'un SWNT semi-conducteur non fonctionnalisé	2.88 S/m *	69
V_{p-p}	Potentiel appliqué	3	-
$\omega = 2 \pi f$	Fréquence du champ	$2 \pi (5 \times 10^{-4} - 200) \text{ MHz}$	-

Tableau 3-1 : Différents paramètres utilisés pour le calcul de la partie réelle du facteur Clausius-Mossotti.

* Nous n'avons pas trouvé dans la littérature les valeurs de conductivité d'un SWNT-COOH semi-conducteur et de permittivité d'un SWNT-COOH (semi-conducteur ou métallique). Par conséquent, les valeurs utilisées sont les mêmes que pour les NTCs non fonctionnalisés.

Le résultat de ce calcul est présenté sur la Figure 3-18.

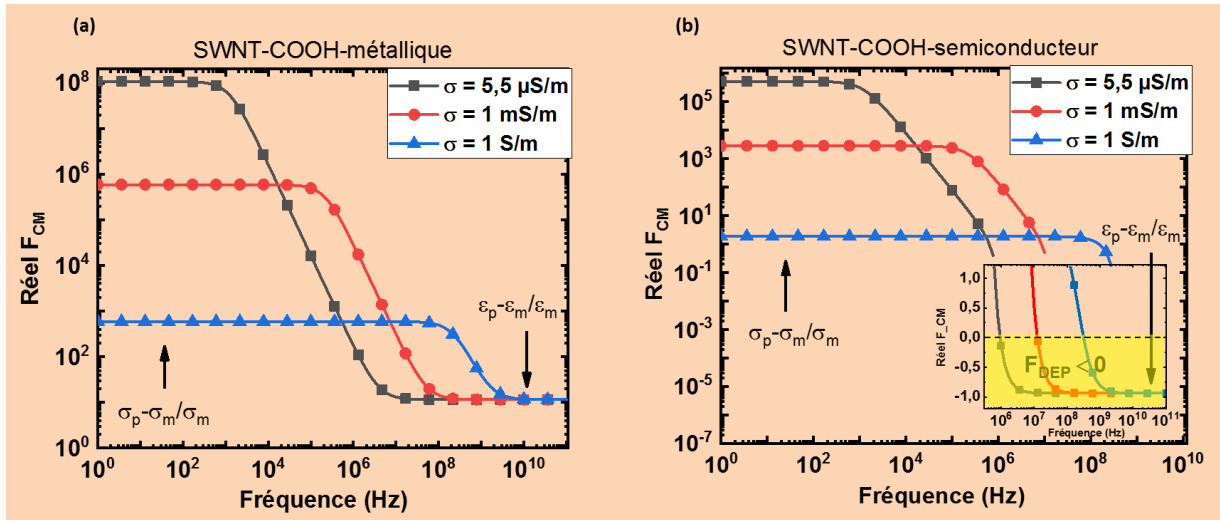


Figure 3-18: Partie réelle du facteur Clausius-Mossotti des SWNT métalliques et semiconducteurs en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de conductivités du milieu.

On notera la valeur très importante que peut atteindre la partie réelle du facteur de Clausius-Mossotti pour un NTC à certaines fréquences. A titre de comparaison, cette valeur est limitée entre -0.5 et 1 pour une particule sphérique.

En guise d'exemple, pour les NTCs métalliques et pour $\sigma_m = 5.5 \mu\text{S/m}$, la partie réelle de F_{CM} évolue suivant 3 régimes :

- Régime stable (1) où la partie réelle de F_{CM} reste constante ($\sim 10^8$) de 1Hz jusqu'à 1kHz. Elle ne dépend que de la conductivité du NTC et celle du milieu.
- Régime de décroissance linéaire dans la gamme de 1kHz jusqu'à 15 MHz.
- Régime stable (2) où la partie réelle de F_{CM} reste constante (~ 10) à partir de 15 MHz et plus. Elle ne dépend que de la permittivité du NTC et de celle du milieu.

L'intensité de la force de DEP dépendra donc essentiellement de la conductivité en basse fréquence et de la permittivité en haute fréquence. L'augmentation de la conductivité du milieu tend à diminuer la force diélectrophorétique à basse fréquence.

Pour les SWNTs métalliques, la partie réelle de F_{CM} garde un signe positif sur toute la gamme de fréquences. Cependant, la DEP négative peut être observée pour les NTCs semiconducteurs à partir de ~ 1 MHz.

On notera également que dans le régime stable (1) et pour une conductivité donnée, la force de DEP est environ 100 fois plus importante pour les NTCs métalliques que pour les semiconducteurs.

Nous avons montré au chapitre 2 que des phénomènes comme l'électrothermie ou l'électroosmose, en plus de la diélectrophorèse, pouvaient apparaître dans différentes gammes de fréquences. Les résultats d'assemblage ont ainsi été étudiés pour plusieurs fréquences, auxquelles ces différents effets ont un poids différent : 1 kHz, 50 kHz, 1 MHz et 10 MHz. Les images MEB de la Figure 3-19 représentent les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'électrodes en or, après 1 min 30 s d'application du champ.

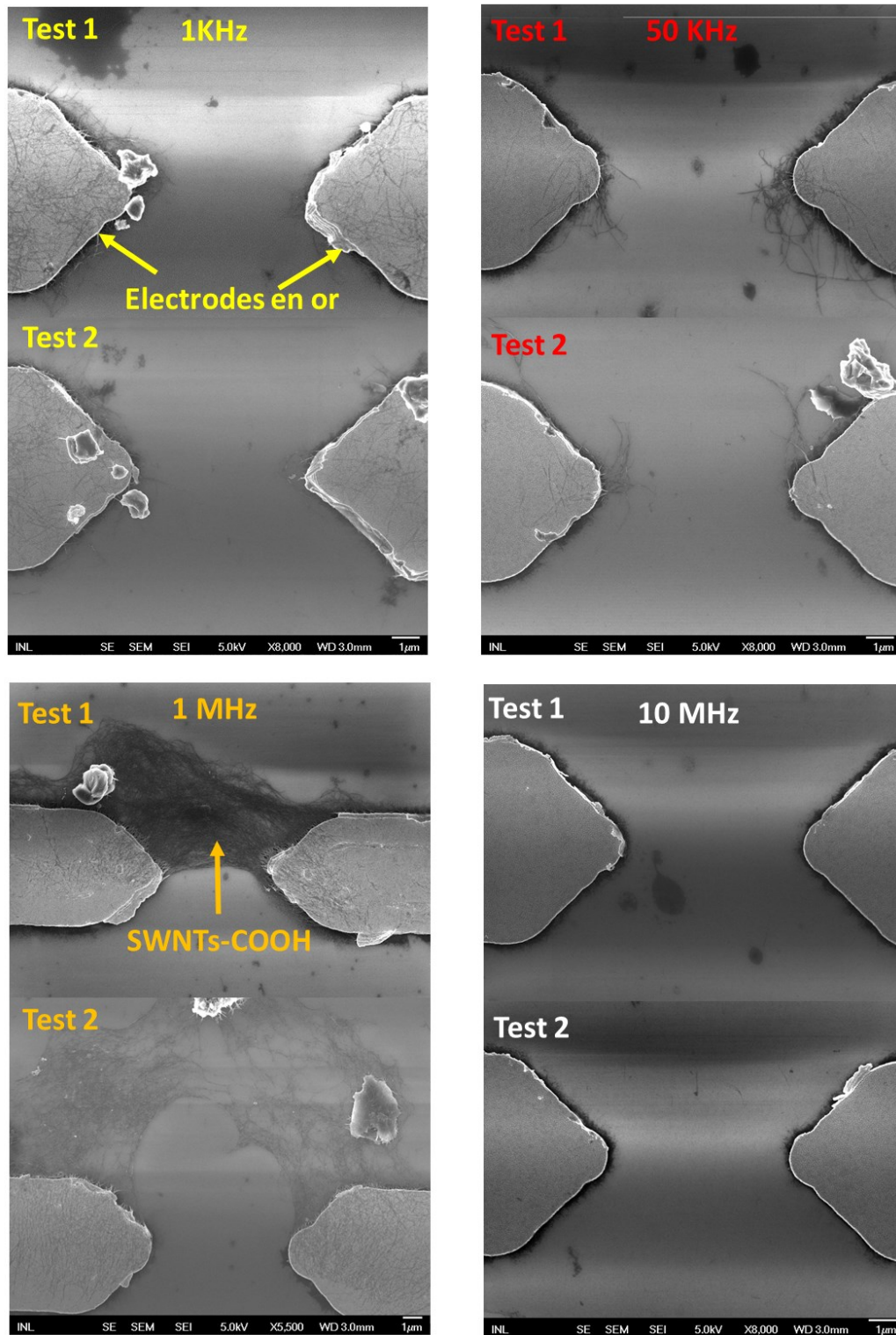


Figure 3-19: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or : temps de DEP=1 min 30s, 3Vp - p, [CNT] = 100 µg/ml, gap = 5µm.

Comme attendu, les résultats présentés sur la Figure 3-19 montrent que le positionnement des NTCs change avec la fréquence. Pour $f = 1$ kHz, les NTCs sont uniquement présents à la surface des électrodes en raison des effets électroosmotiques qui dominent. A 50 kHz, la densité de NTCs à la surface des électrodes diminue et ces derniers sont majoritairement présents sur les bords, ce qui semble indiquer que la force de DEP domine sur l'ACEO. A 1 MHz, un film relativement dense de NTCs est obtenu entre les électrodes tandis qu'à 10 MHz, aucun NTC ne semble être présent dans la zone d'observation.

A ce stade, ce comportement d'assemblage ne peut être expliqué par le seul calcul de partie réelle du F_{CM} seulement. En effet, nous avons montré au chapitre 2 que d'autres forces comme l'ACEO ou l'ETH peuvent avoir un rôle lors de l'assemblage de nano-objets par voie électrique. Aussi, nous avons cherché à comparer ces forces pour différentes fréquences, et ce pour les deux types de NTCs (semi-conducteurs et métalliques). La Figure 3-20 présente les résultats obtenus pour cette étude :

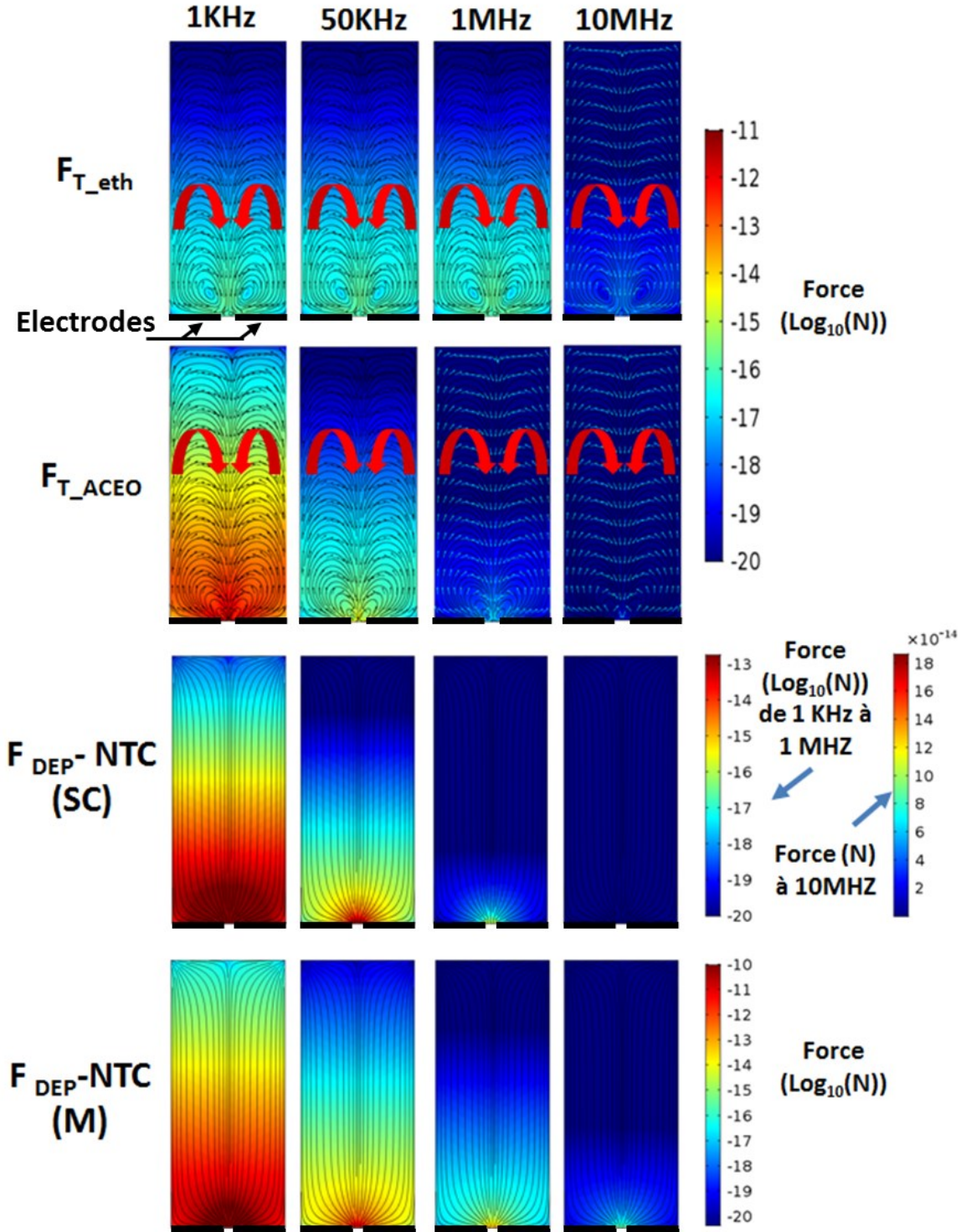


Figure 3-20: Simulation des différentes forces présentes lors de l'assemblage de NTCs par champ électrique aux fréquences suivantes : 1 kHz, 50 kHz, 1 MHz et 10 MHz. La conductivité du milieu est ici fixée à 14 mS/m, correspondant à la dispersion de 100 $\mu\text{g/ml}$. Les flèches rouges indiquent la direction des écoulements. Les intensités de toutes ces forces sont représentées par une échelle logarithmique à base de 10 sauf pour la $F_{DEP-NTC(SC)}$ à 10 MHz car elle est négative.

Ces simulations nous conduisent aux constats suivants :

- $F_{T_{eth}}$ est du même ordre de grandeur à 1 kHz et 1 MHz.
- Les mouvements de fluide induits par électroosmose et électrothermie sont de même sens dans toute la gamme de fréquences étudiées. En théorie, dans le milieu employé pour l'expérience (milieu de conductivité 14 mS/m), les vortex générés par électrothermie changent de sens pour $f = 10$ MHz (voir l'expression de f_c chapitre 2- section 2.4.3 et équation 12).
- Les effets électroosmotiques sont prépondérants à 1 kHz et quasi-inexistants au-delà de 1 MHz, la double couche n'ayant plus le temps de se former.
- A 1 kHz, la $F_{T_{ACEO}}$ semble être du même ordre de grandeur que la force de F_{DEP} exercée sur les NTCs métalliques. Ces deux effets se combinent ce qui explique la présence des NTCs sur les électrodes (cf Figure 3-19). Ceux-ci sont attirés par DEP sur le bord des électrodes puis ramenés sur la surface des électrodes sous l'effet de l'ACEO.
- Lorsque $f = 50$ kHz, la DEP devient prépondérante sur l'ACEO, ce qui explique le fait que le nombre de NTCs présents à la surface des électrodes diminue (cf Figure 3-19), tandis que ces derniers semblent majoritairement concentrés à la pointe des électrodes.
- Lorsque $f = 1$ MHz, de nombreux NTCs peuvent être observés dans tout l'espace inter-électrodes. Au regard des simulations présentées sur la Figure 3-18, on peut émettre l'hypothèse que ces NTCs sont majoritairement de nature métallique, car à cette fréquence les NTCs semi-conducteurs sont a priori soumis à une force faible et négative.

Le transport des nanotubes résulte ici principalement de la combinaison des forces $F_{T_{eth}}$ et F_{DEP} . Il semblerait qu'à cette fréquence les assemblages NTCs-NTCs soient également favorisés dans ces conditions. Des simulations plus poussées prenant en compte la présence des NTCs seraient nécessaires pour avancer plus d'explications.

- Pour $f = 10$ MHz, aucun NTC n'a pu être observé dans l'espace inter-électrodes. Ceci peut s'expliquer par la faible intensité de l'ensemble des forces en jeu.
- Il est à noter que les valeurs des forces calculées dans cette étude sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature^{41 70 43 71 35}.

Suite à ces premiers résultats, la fréquence de travail a été fixée ensuite à 1 MHz (fréquence à laquelle la densité de NTCs obtenue est la plus importante) pour étudier l'influence d'un second paramètre : la durée d'application du champ électrique.

3.3.4 Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la durée d'application du champ

Les expériences d'assemblage de NTCs présentées ci-après ont été réalisées pour deux types d'électrodes : en or et en titane, ce afin de pouvoir comparer par la suite les caractéristiques électriques obtenues dans ces deux configurations.

- **Electrodes en or, SWNT-COOH = [100 $\mu\text{g/ml}$], gap = 5 μm , f = 1MHz, $\sigma_m=14 \text{ mS/m}$**

Les assemblages obtenus pour des durées d'applications respectives du champ de 3 s, 6 s, 30 s, 1 min et 1min 30 s sont présentés sur la Figure 3-21.

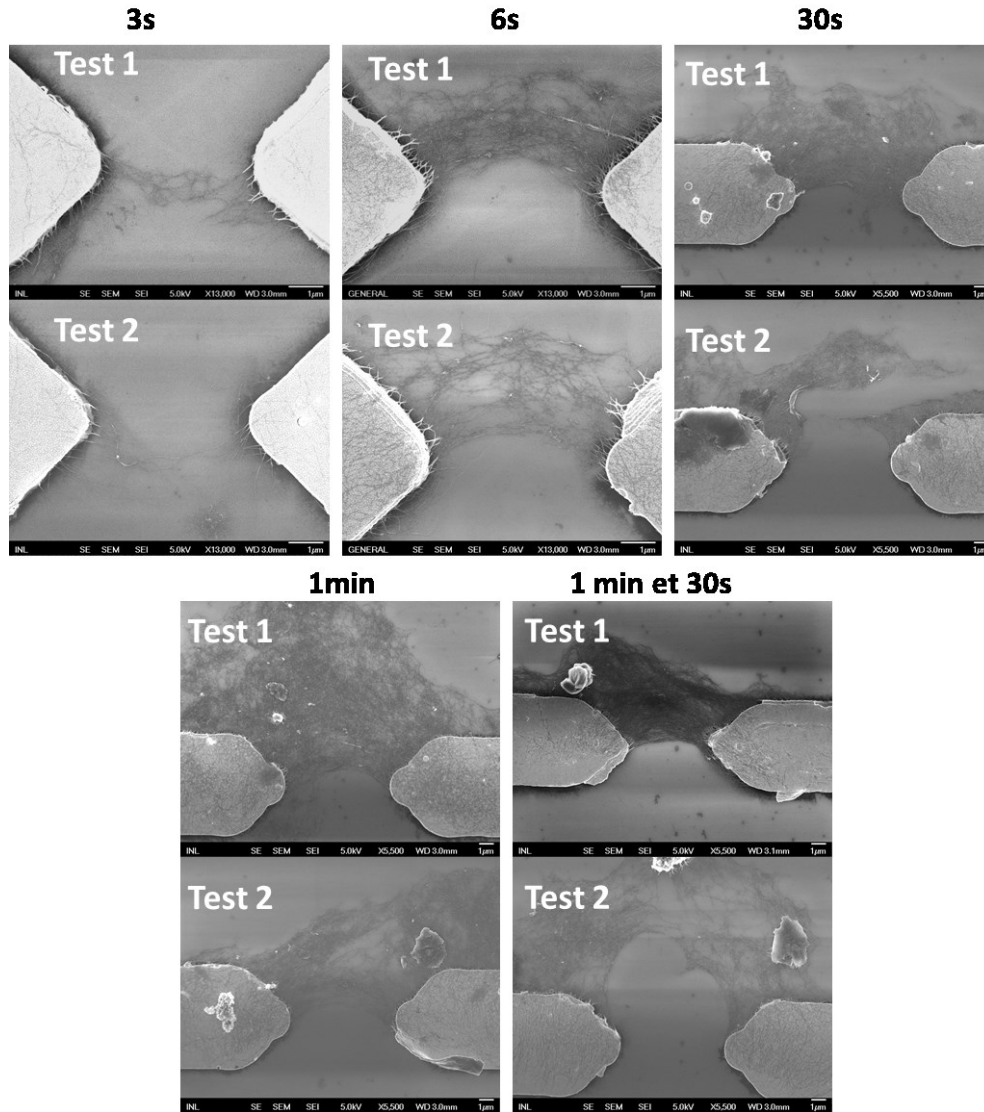


Figure 3-21: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or, $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3\text{V}$, $[\text{CNT}] = 100\text{ }\mu\text{g/ml}$, $\text{gap} = 5\text{ }\mu\text{m}$ pour une durée d'action de la DEP de 3 s / 6 s/ 30 s/ 1 min/ 1 min 30s.

Ces résultats confirment que, comme on pouvait le supposer, la densité de NTCs s'accumulant entre les électrodes augmente avec la durée d'application du champ. Le passage de 3 s à 6 s suffit à passer de quelques nanotubes à un film de NTCs. Les densités de NTCs obtenues au niveau des différents gaps d'une même cellule d'électrodes sont comparables, et ce pour deux tests réalisés sur des cellules différentes. A partir de $t = 30\text{ s}$, nous avons observé que les films de NTCs commençaient à s'étendre au-delà du gap. De plus, leurs densités tendaient à varier d'un gap à l'autre de la même cellule d'électrodes.

- **Electrodes en titane SWNT-COOH = [100 $\mu\text{g/ml}$], gap = 5 μm , f = 1MHz, $\sigma_m = 14 \text{ mS/m}$**

Pour les raisons que nous venons de mentionner, les durées retenues pour l'étude des électrodes en titane se sont limitées à $t = 3 \text{ s}$ et $t = 6 \text{ s}$.

Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 3-22.

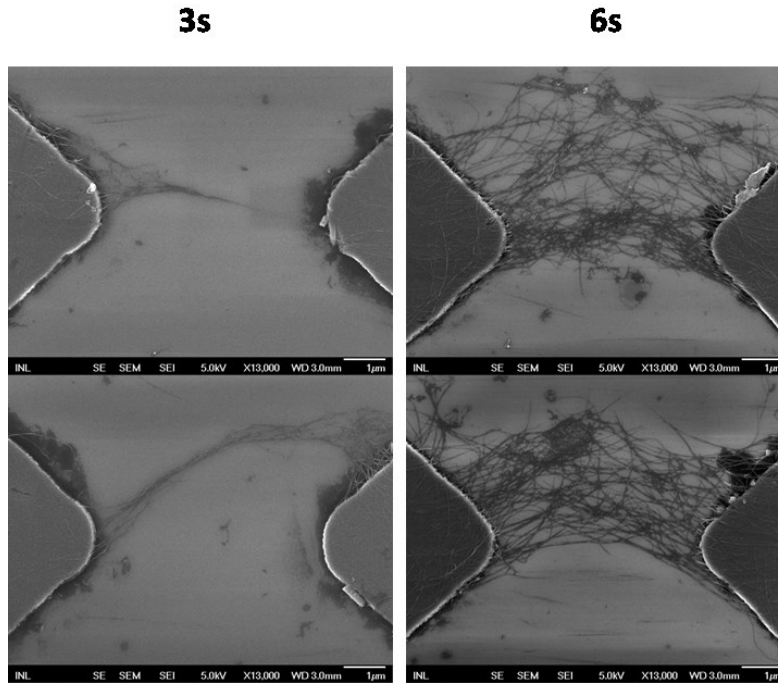


Figure 3-22: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en titane : $f = 1 \text{ MHz}$, $V_{p-p} = 3$, $[\text{CNT}] = 100 \mu\text{g/ml}$, gap = 5 μm et pour une durée d'action de la DEP de 3 s / 6 s.

Un comportement similaire à celui observé dans le cas d'électrodes en or a été obtenu, la densité de NTCs étant à nouveau beaucoup plus importante à $t = 6 \text{ s}$ qu'à $t = 3 \text{ s}$.

3.3.5 Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la largeur du gap inter-électrodes

Pour cette étude, la largeur du gap, de valeur 5 μm dans les expériences précédentes, a été réduite à 3 μm pour les deux matériaux.

- **Electrode en or, SWNT-COOH = [100 $\mu\text{g/ml}$], gap = 3 μm , f = 1MHz, $\sigma_m = 14 \text{ mS/m}$**

Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure 3-23. Comme attendu, nous avons obtenu quelques NTCs pour $t = 3 \text{ s}$ et un film dense à $t = 6 \text{ s}$. En inspectant les différents gaps sur une même cellule d'électrodes, pour les deux durées d'application du champ étudiées, nous avons obtenu des assemblages homogènes et répétables.

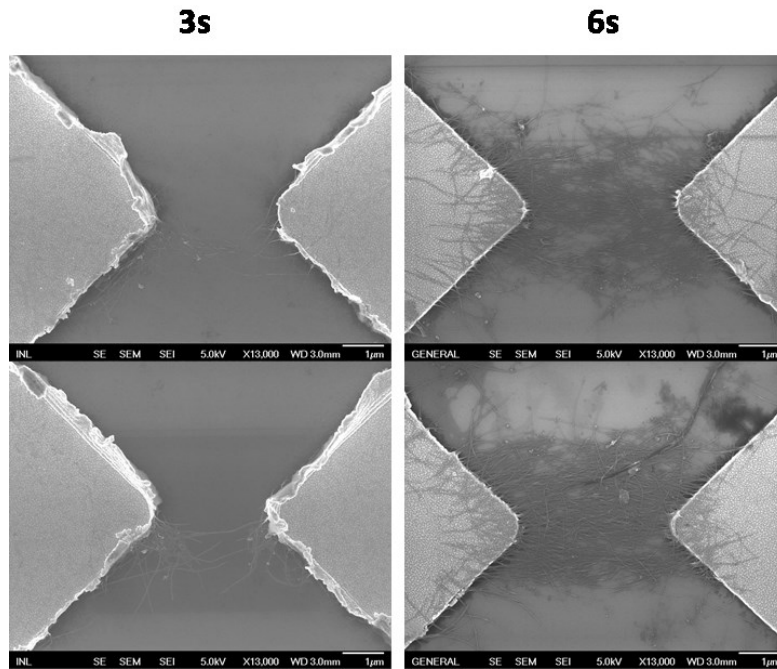


Figure 3-23 : Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or : $f = 1 \text{ MHz}$, $V_{p-p} = 3$, $[\text{CNT}] = 100 \mu\text{g/ml}$, gap = 3 μm et pour des durées d'action de la DEP de 3 s et 6 s.

- **Electrode en titane, SWNT-COOH = [100 $\mu\text{g/ml}$], gap = 3 μm , f = 1MHz, $\sigma_m=14 \text{ mS/m}$**

Les résultats obtenus dans le cas du titane sont présentés à la Figure 3-24.

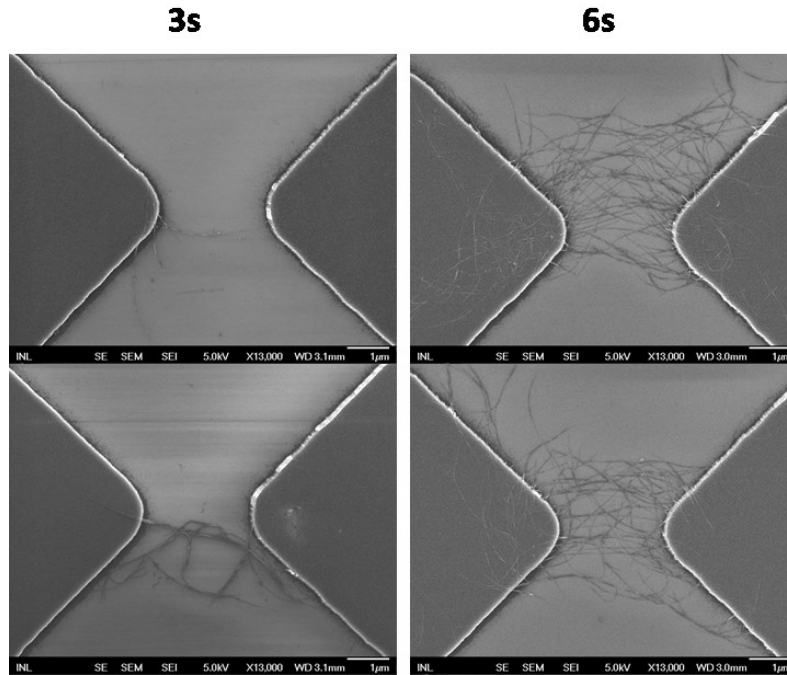


Figure 3-24: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en titane : f = 1MHz, $V_{p-p} = 3$, [CNT] = 100 $\mu\text{g/ml}$, gap = 3 μm et pour des durées d'action de la DEP de 3 s et 6 s.

L'étude du positionnement de NTCs avec une densité de 100 $\mu\text{g/ml}$ nous a permis d'obtenir des assemblages relativement reproductibles à t = 3 s et t = 6 s. Cependant, à partir de t = 30 s, la densité des films de NTCs varie fortement sur le même système d'électrodes et ces derniers tendant à s'étendre au-delà du gap inter-électrodes. Par conséquent, nous avons choisi de réduire la densité des NTCs afin d'avoir un meilleur contrôle des assemblages par un meilleur ajustement de la durée d'application du champ. Aussi, nous avons préparé une nouvelle solution de SWNT-COOH avec une concentration de 10 $\mu\text{g/ml}$. Le paragraphe suivant présente les expériences réalisées avec cette nouvelle concentration.

3.3.6 Etude de l'assemblage de NTCs en fonction de la concentration en NTCs de la solution

- **Electrodes en or, SWNT-COOH = [10 $\mu\text{g/ml}$], gap = 5 μm , f = 1MHz**

La diminution de la concentration de SWNT-COOH s'est traduite par une diminution de la quantité de NTCs accumulés dans l'espace inter-électrodes aux différents instants choisis (Figure 3-25). A $t = 3$ s, aucun NTC n'est présent au niveau du gap. A partir de $t = 6$ s, quelques NTCs ont réussi à interconnecter les électrodes. Entre 30 s et 1 min, nous avons constaté une augmentation de la densité et un film de NTCs a été obtenu pour $t = 1$ min 30 s.

Les densités de NTCs obtenues entre les différentes paires d'électrodes d'une même cellule est identique pour une même durée d'application du champ. De même, des densités similaires ont été obtenues pour un second test effectué sur une autre cellule.

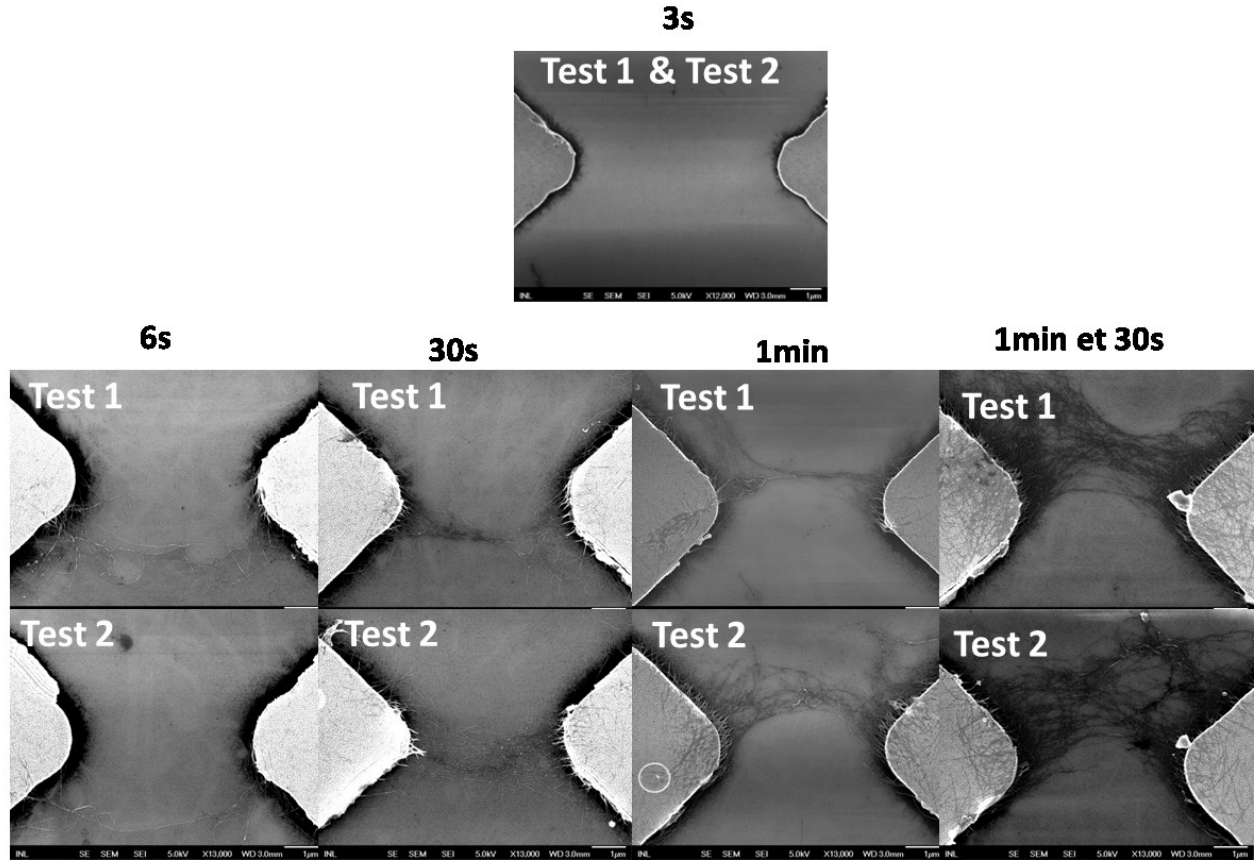


Figure 3-25: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en or : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3$, $[\text{CNT}] = 10\text{ }\mu\text{g/ml}$, $\text{gap} = 5\text{ }\mu\text{m}$ et pour un temps de DEP de 3 s / 6 s / 30 s / 1 min / 1 min 30s.

L'utilisation d'une faible densité de NTCs nous a ainsi permis d'avoir un meilleur contrôle de l'assemblage.

- **Electrode en titane, SWNT-COOH = [10 $\mu\text{g/ml}$], gap = 5 μm , $f = 1\text{MHz}$**

Contrairement à l'or, l'assemblage de NTCs en utilisant des électrodes en titane a échoué de $t = 3\text{ s}$ jusqu'à $t = 1\text{ min}$. Nous pouvons remarquer sur la Figure 3-26 que les gaps sont vides. Il nous a fallu attendre 1 min 30 s pour que quelques NTCs commencent à se positionner sur les électrodes.

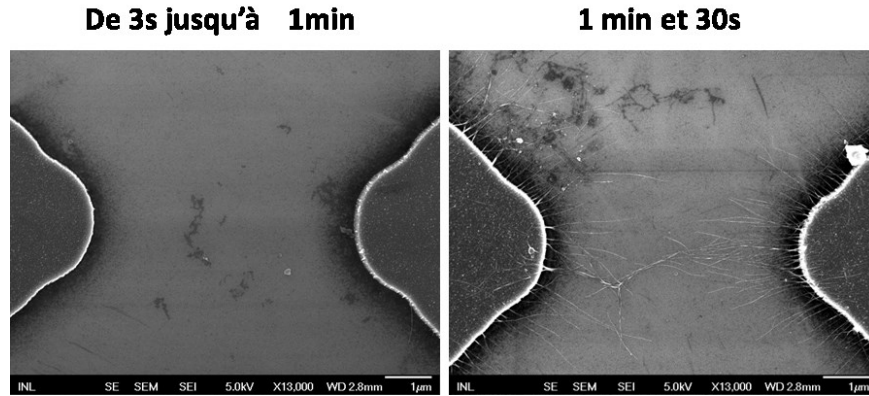


Figure 3-26: Images MEB de l'assemblage de SWNT-COOH par DEP entre des électrodes en titane : $f = 1\text{MHz}$, $V_{p-p} = 3\text{ V}$, $[\text{CNT}] = 10\text{ }\mu\text{g/ml}$, $\text{gap} = 5\text{ }\mu\text{m}$ et pour un temps de DEP de 3 s jusqu'à 1 min/ 1 min 30s.

Ce résultat surprenant pourrait s'expliquer par l'oxydation des électrodes en titane. En effet, dès le premier contact du titane avec l'air, une couche d'oxyde natif (TiO_2) se forme à sa surface, ceci se traduisant par une intensité du champ électrique réduite comparé à l'or pour une même tension délivrée par le générateur.

Une analyse plus quantitative des assemblages obtenus et de l'impact des différents paramètres étudiés (durée d'application du champ, fréquence, densité de NTCs et largeur du gap) a été réalisée en procédant au calcul de la surface occupée par des NTCs, comme présenté ci-après.

3.3.7 Etude quantitative de l'assemblage de NTCs par DEP

Le logiciel ImageJ a été employé pour évaluer la surface occupée par les NTCs. Ce dernier nous permet de calculer le nombre de pixels blancs dans l'image binarisée, correspondant aux régions occupées par les NTCs (exemples sur la Figure 3-27). Les résultats présentés sur la Figure 3-28 correspondent à la moyenne obtenue sur 3 images différentes correspondant aux mêmes conditions d'assemblage.

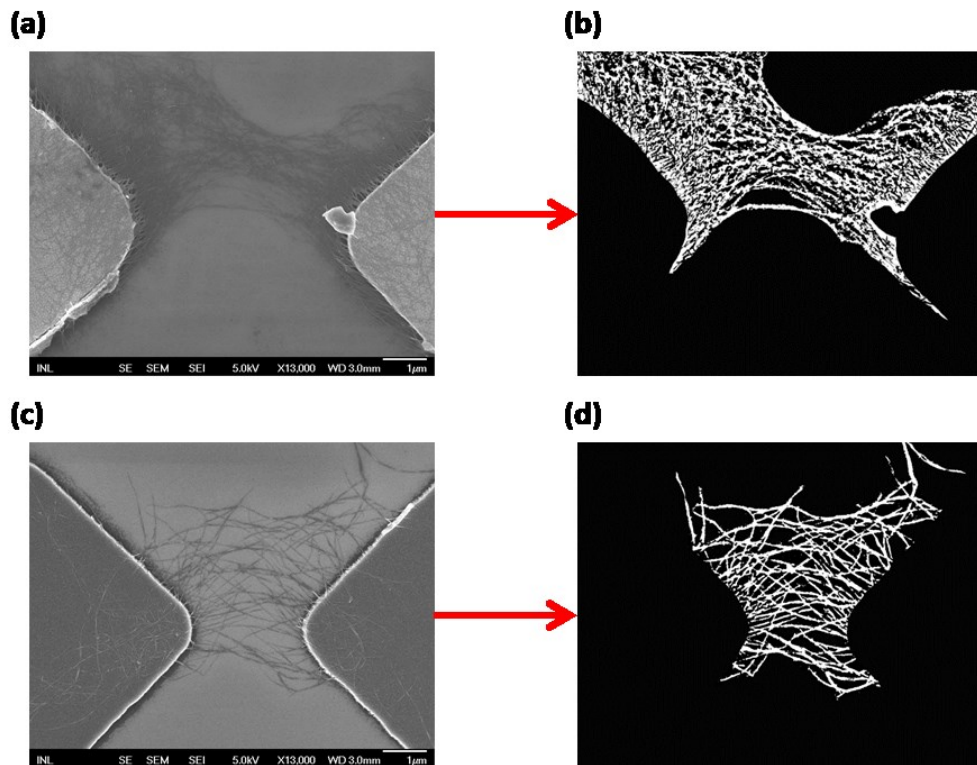


Figure 3-27: Exemples de traitement d'image avec ImageJ pour le calcul de la surface occupée par de NTCs, pour des images MEB (a) et (b) d'un film de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or et (c) et (d) d'un film de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en titane.

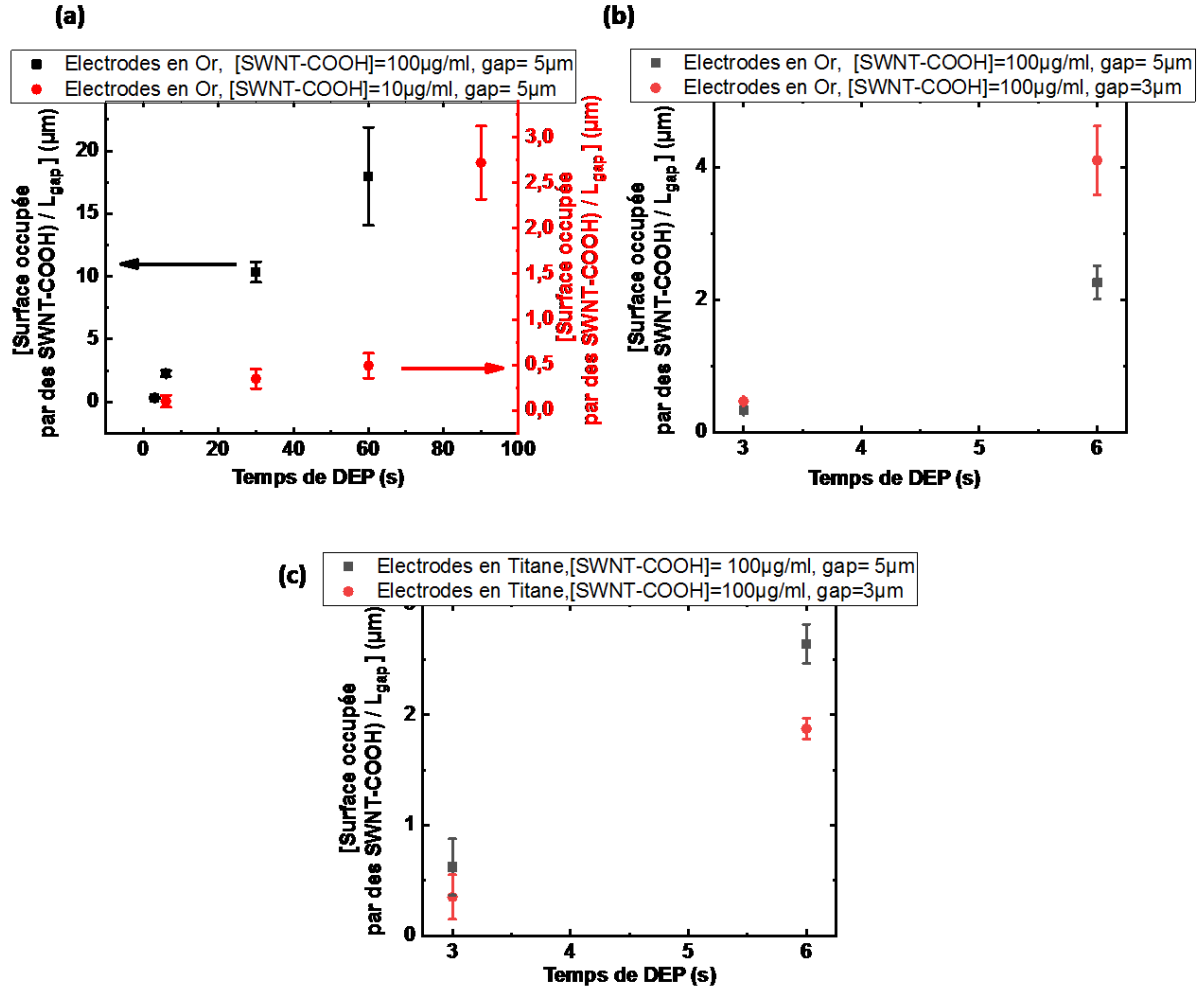


Figure 3-28: Surface occupée par les SWNT-COOH/Longueur du gap ; pour $f = 1\text{MHz}$, $V_{pp}=3\text{ V}$ et pour différentes durées d'application du champ.

Les résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

Sur la Figure 3-28 (a), nous remarquons que, pour un gap de 5 μm et pour les deux concentrations en NTCs employées, la surface occupée par des NTCs croît avec la durée d'application du champ. Cependant, cette croissance est plus lente et peut donc être mieux maîtrisée lorsqu'une concentration de 10 $\mu\text{g/ml}$ est employée.

L'impact de la largeur du gap sur l'assemblage de NTCs peut être évalué à partir des Figure 3-28 (b) et (c). Afin de permettre la comparaison entre les résultats obtenus pour les deux gaps étudiés, nous avons divisé la surface occupée par les NTCs par la largeur du gap.

Dans le cas de l'or, comme on pouvait s'y attendre, le rapport (surface/largeur du gap) augmente lorsque la largeur de l'espace inter-électrodes diminue. Ceci s'explique par le fait que le champ électrique augmente (la tension appliquée étant inchangée), ce qui a pour effet d'augmenter l'intensité de toutes les forces électriques en jeu.

Dans le cas du titane, de manière surprenante, c'est l'effet contraire qui est observé. Une explication possible pourrait être liée au fait que des échantillons présentant des degrés d'oxydation différents ont été employés. Il est donc difficile de conclure dans le cas du titane dans la mesure où les dates respectives de fabrication et d'utilisation des électrodes n'ont pas été systématiquement relevées.

Notons également que l'approche de quantification proposée reste limitée dans la mesure où elle ne prend pas en compte les effets 3D, c'est-à-dire les empilements possibles de NTCs obtenus.

3.3.8 Mesure à l'air de la résistance électrique des échantillons obtenus

- **Electrodes en or**

Les NTCs positionnés entre des électrodes en or ont tous montré une réponse électrique $I(V)$ linéaire pour des tensions appliquées comprises entre 0 et 1 V. Un exemple de cette réponse est montré sur la Figure 3-29. Ces résultats montrent que les NTCs forment un contact ohmique avec l'or. De plus, comme attendu, nous avons constaté que l'étape de recuit a permis d'améliorer le contact électrique entre les NTCs et les électrodes. Comme évoqué au chapitre 2, le recuit aide à la suppression des différentes impuretés attachées aux SWNTs durant les étapes de fabrications.

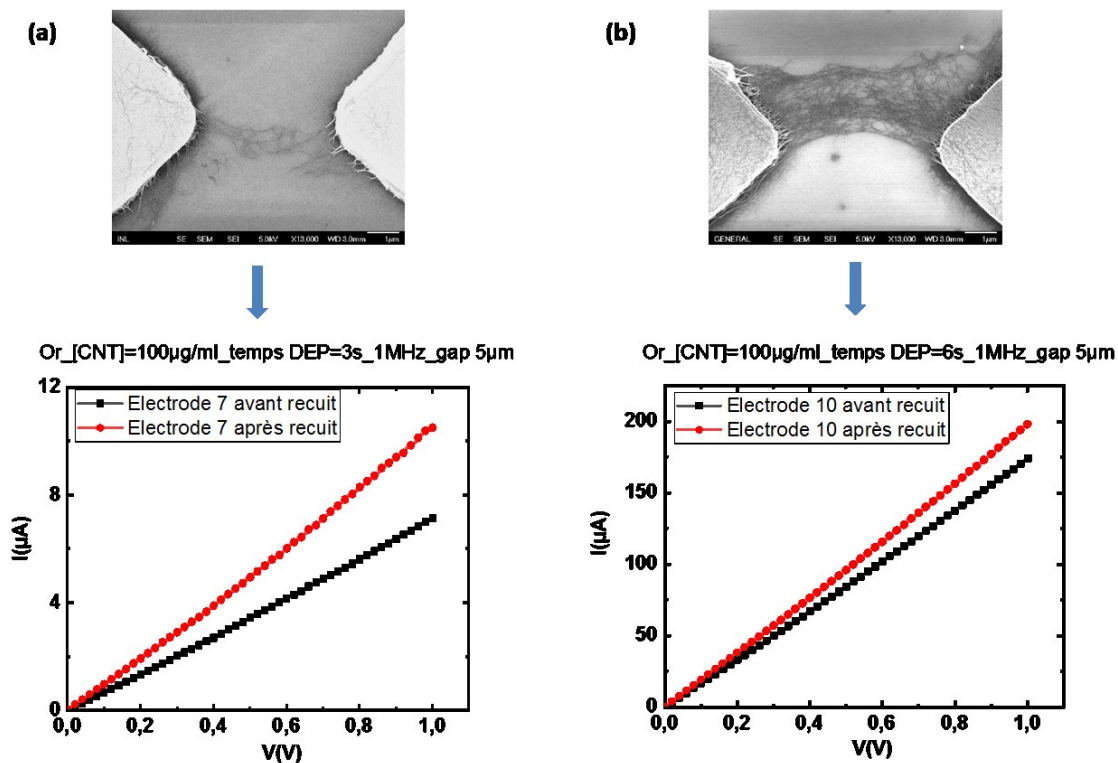


Figure 3-29: Caractéristiques I(V) à l'air de NTCs assemblés par DEP entre deux électrodes en or pour un temps de DEP de (a) 3s (b) 6s.

A partir de ces courbes nous avons extrait la résistance totale du dispositif ($R_{\text{contact1}} + R_{\text{NTCs}} + R_{\text{contact2}}$) en fonction du temps de DEP (Figure 3-30). Chaque point du graphe correspond à une moyenne effectuée sur trois échantillons.

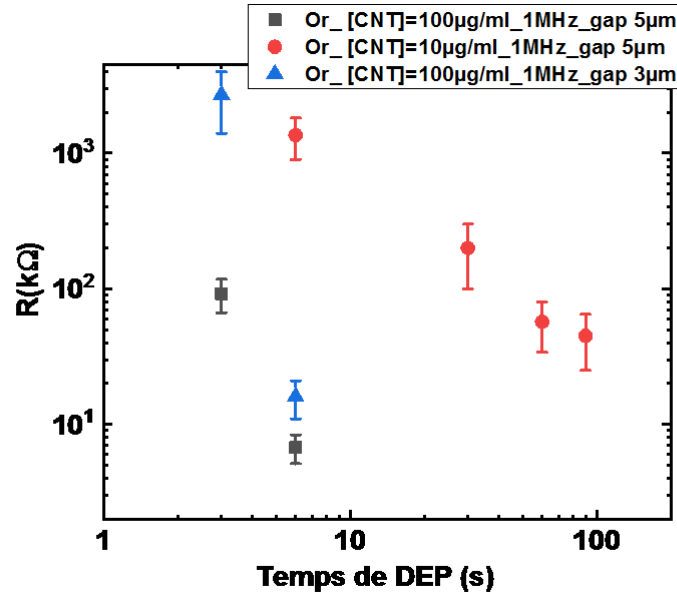


Figure 3-30: Résistance à l'air de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or.

Quels que soient la concentration en NTCs et la largeur du gap employés, la résistance du système diminue lorsque le temps d'action de la DEP augmente. Cela est dû à l'augmentation de la densité de NTCs positionnés entre les électrodes, se traduisant par une plus grande section de passage pour le courant.

Quand le temps de la DEP augmente, la chute de la résistance est beaucoup plus importante pour une densité de NTCs de 100 $\mu\text{g/ml}$ que pour 10 $\mu\text{g/ml}$. Ceci montre l'avantage de l'utilisation d'une faible densité de NTCs pour avoir un meilleur contrôle sur les performances électriques.

Finalement, nous pouvons conclure que, dans ces conditions, les deux facteurs les plus influents sont le temps de DEP et la densité de NTCs utilisée.

- **Electrode en titane**

La réponse électrique I (V) des NTCs positionnés entre des électrodes en titane n'est pas ohmique, contrairement à celle obtenue pour des électrodes en or. Il a fallu en effet augmenter la tension appliquée au-delà de 4 V pour pouvoir mesurer un courant. La Figure 3-31 montre deux exemples de réponses pour deux densités de nanotubes différentes.

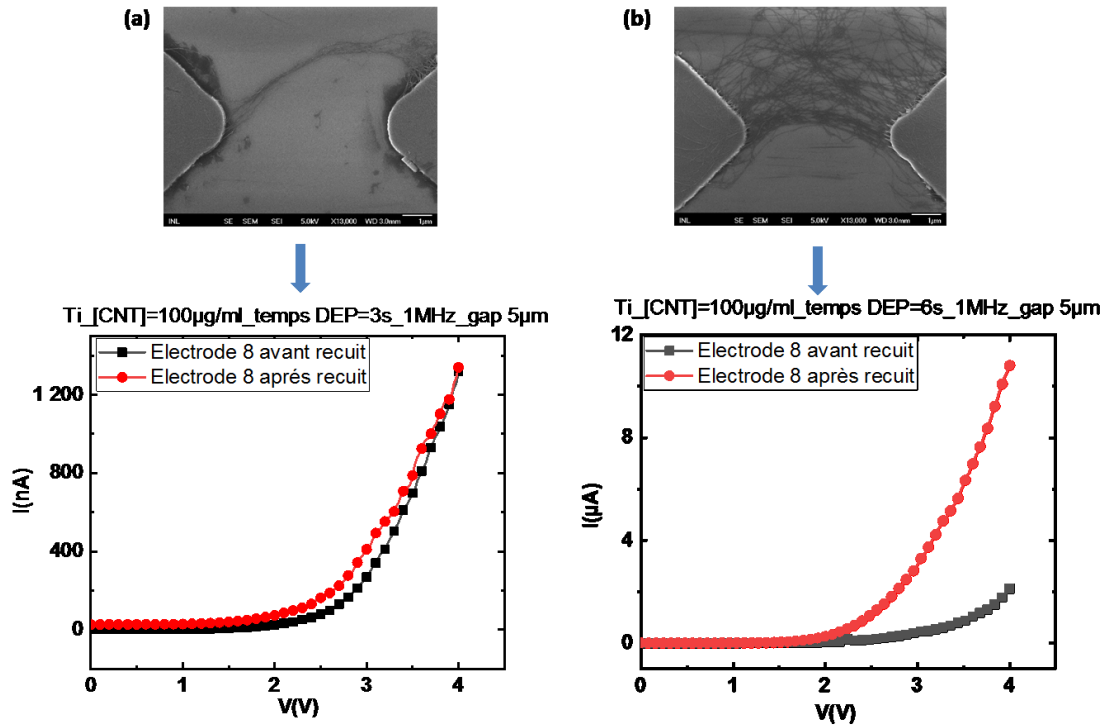


Figure 3-31: Caractéristiques $I(V)$ à l'air de NTCs assemblés par DEP entre deux électrodes en titane pour un temps de DEP de (a) 3s (b) 6s.

Ces résultats montrent l'existence d'une barrière Schottky entre les électrodes en titane et les NTCs. Il faut noter que nous avons observé ce comportement pour la totalité des échantillons. Ceci est probablement dû la formation d'une fine couche d'oxyde de titane (TiO_2) à l'interface bloquant le passage des électrons. Il faut donc dépasser une certaine tension « seuil » pour franchir cette barrière de potentiel. Après la caractérisation d'une dizaine d'électrodes, nous avons constaté que cette dernière est encadrée entre 1.5 V et 3 V. La résistance du système a été estimée à partir de la pente de la partie linéaire entre 3.5 V et 4 V pour tous les échantillons.

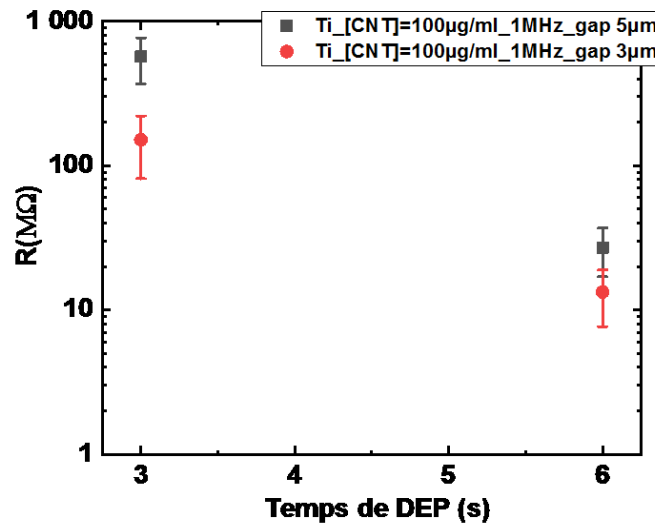


Figure 3-32: Résistance de contact à l'air de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en titane.

Les valeurs obtenues sont très importantes par rapport à l'or (environ 1000 fois plus élevées), ce qui montre que le contact électrique doit être amélioré pour permettre l'utilisation d'électrodes en titane pour la réalisation de capteurs à base de SWCNTs. Une solution consisterait à employer une seconde couche métallique déposée par-dessus les NTCs, comme réalisé par Vijayaraghavan et al. pour des électrodes en palladium ⁴⁷. Nous pouvons aussi travailler à des électrodes de types TiW ou TiN qui sont moins sensibles à l'oxydation.

Le Tableau 3-2 regroupe les différentes valeurs de résistances trouvées dans cette étude ainsi que dans d'autres travaux de la littérature. Les résultats électriques pour les électrodes en or sont du même ordre de grandeur que celles trouvés par d'autres groupes pour l'or et le platine (quelques dizaines à quelques centaines de $k\Omega$ - voir Tableau 3-2).

Il est à noter que la résistance électrique théorique d'un SWNT métallique est égale à 6.5 $k\Omega$ ¹⁶, Par la suite, l'augmentation du nombre de NTCs implique des résistances électriques plus faibles. Cependant, en pratique, les problèmes des contacts NTCs/électrodes et la présence des impuretés nous conduisent à des valeurs plus importantes.

Notons que nous n'avons pas trouvé d'autres travaux sur l'assemblage de NTCs par DEP sur des électrodes en titane avec lesquels confronter nos résultats.

Référence	NTC	Electrode	Méthode de fabrication			Surface occupée par NTCs (μm^2)	Résistance à l'air
Cette thèse	SWNT - COOH	Or	DEP				
			<i>Gap</i> (μm)	<i>Densité NTCs</i> ($\mu\text{g/ml}$)	<i>Temps DEP</i> (s)		
			5	100	3	1.6 ± 0.2	$92 \text{ k}\Omega \pm 25 \text{ k}\Omega$
					6	11.2 ± 1.2	$6.7 \text{ k}\Omega \pm 1.6 \text{ k}\Omega$
				10	6	0.5 ± 0.3	$1.3 \text{ M}\Omega \pm 461 \text{ k}\Omega$
					30	1.7 ± 0.5	$200 \text{ k}\Omega \pm 100 \text{ k}\Omega$
					90	2.4 ± 0.6	$57 \text{ k}\Omega \pm 23 \text{ k}\Omega$
					120	13.6 ± 2	$25 \text{ k}\Omega \pm 20 \text{ k}\Omega$
			3	100	3	1.4	$2.7 \text{ M}\Omega \pm 1.3 \text{ M}\Omega$
					6	12.3 ± 1.5	$16 \text{ k}\Omega \pm 5 \text{ k}\Omega$
		Titane	5	100	3	3.1 ± 1.2	$0.5 \text{ G}\Omega \pm 0.2 \text{ G}\Omega$
					6	13.2 ± 0.8	$27 \text{ M}\Omega \pm 10 \text{ M}\Omega$
			3	100	3	1	$0.5 \text{ G}\Omega \pm 70 \text{ k}\Omega$
					6	5.6 ± 0.2	$13 \text{ M}\Omega \pm 5.6 \text{ M}\Omega$
72	SWNT	Platine	2	-	-	~ 4	$64.5 \text{ k}\Omega$
73	SWNT	Platine	2	-	-	~ 6	$14 \text{ k}\Omega$
47	SWNT	Palladium	1	-	-	1 SWNT	$500 \text{ k}\Omega - 1 \text{ M}\Omega$
74	SWNT	Or	2	-	-	1 SWNT	$40 \text{ M}\Omega$
75	SWNT	Or	CVD			Distance entre pointes pour mesures électriques 5 mm (une forêt de NTCs)	$11 \text{ k}\Omega$
76	SWNT	Or	CVD			1 SWNT (gap de $4 \mu\text{m}$)	$250 \text{ k}\Omega$

Tableau 3-2 : Résumé des caractéristiques électriques de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en Or et en titane et comparaison avec les données de la littérature.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les étapes technologiques permettant la fabrication des systèmes d'électrodes dédiés à l'assemblage de SWNT-COOH en titane et en or. Nous avons choisi des électrodes de forme pointues afin de pouvoir moduler la quantité de NTCs tout en conservant un positionnement bien localisé de ces derniers.

Nous avons ensuite établi un protocole expérimental pour le positionnement de NTCs par DEP en étudiant différents paramètres comme la durée d'application du champ, la concentration de NTCs et la largeur de gap.

Nous avons constaté que la quantité de NTCs positionnés augmentait avec la durée d'application du champ, ce qui s'accompagnait également d'une diminution de la valeur de la résistance à l'air du dispositif. L'utilisation d'une faible concentration en NTCs a permis de mieux contrôler leurs quantités positionnées entre les électrodes en jouant sur la durée d'application du champ.

Il reste difficile d'établir des conclusions systématiques à l'issue de cette étude, compte-tenu de la complexité du problème qui a dû être considérablement simplifié. Par exemple, les modifications d'intensité de champ électrique dues à la présence même des NTCs employés à différentes concentrations, n'ont pas été prises en compte. De même, les résultats dépendent de la variabilité de certains paramètres liés aux NTCs impliqués dans l'assemblage (taille, caractère semiconducteur ou métallique, etc.).

Les caractérisations $I(V)$ ont permis de vérifier que le contact électrique entre les NTCs et l'or était ohmique. Cependant, l'emploi d'électrodes en titane semble nécessiter d'avantages d'étapes technologiques ayant pour but de diminuer la résistance de contact

Chapitre 4 Etude des caractéristiques électriques des capteurs à base de NTCs assemblés par DEP en milieu liquide

4.1 Introduction

Le chapitre précédent a permis de présenter les étapes nécessaires à l'élaboration par DEP de capteurs potentiométriques à base de SWNT-COOH. Des mesures de leurs caractéristiques à l'air ont également été effectuées.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation électrique des capteurs en milieu liquide à base de NTCs, ainsi que les résultats issus de ces caractérisations. Nous terminerons par une discussion portant sur l'analyse de la réponse aux variations de pH et de conductivité de différents capteurs, compte tenu des caractéristiques mesurées au chapitre précédent.

4.2 Méthodologies expérimentales

4.2.1 Mesures électriques sous pointes I (V) en milieu liquide

L'objectif de cette partie est l'étude de la réponse électrique I (V) des capteurs à base de NTCs en fonction du pH à conductivité fixe et inversement. Pour ce faire, nous avons préparé :

- Des solutions tamponnées en pH, allant de 3 à 10 à une conductivité de 0.64 S/m.
- Des solutions avec différentes conductivités allant de 0.18 S/m à 0.64 S/m à pH 3.

La méthode de préparation de ces différentes solutions tampons est décrite en Annexe C. Les valeurs de pH et de conductivités ont été contrôlées à l'aide d'un pH mètre et un conductimètre

« Multi-parameter analyser CONSORT C532 ». La caractérisation électrique courant-tension des capteurs en milieu liquide a été réalisée grâce à un sourcemètre Keithley (Modèle 2636A SYSTEM SourceMeter) utilisé en configuration 4 pointes, comme décrit au chapitre précédent.

D'un point de vue expérimental, la caractérisation des capteurs a été mise en œuvre comme suit : (1) Une première mesure $I(V)$ à l'air (sans solution) est effectuée. (2) La surface du capteur est ensuite lavée trois fois de suite avec une goutte de la solution à tester (solution à pH ou conductivité donné(e)). Ces gouttes d'un volume de $7\text{ }\mu\text{l}$ sont successivement déposées à l'intérieur d'un joint en silicone délimitant la surface d'intérêt. (3) Une quatrième goutte est ensuite déposée sur le capteur avant de procéder à la mesure $I(V)$. Chaque mesure est répétée 3 fois sur trois différentes gouttes de la même solution. La mesure $I(V)$ est considérée comme stable quand 3 mesures consécutives donnent des mesures identiques. (4) Les étapes (2) et (3) sont ensuite répétées pour les valeurs de pH/conductivités suivantes.

Notons que les mesures ont été effectuées en travaillant à valeurs de pH croissantes : de pH 3 à pH 10 (la conductivité étant fixée à 0.64 S/m). Par ailleurs, toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante. La Figure 4-1 montre le dispositif expérimental utilisé pour cette étude.

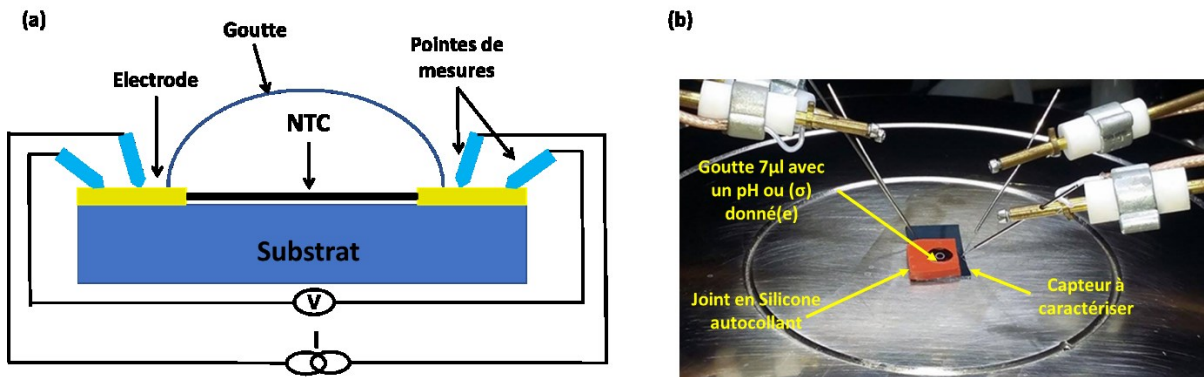


Figure 4-1: (a) Principe de mesure de la caractéristique courant-tension d'un capteur à base de NTCs avec la méthode 4 pointes en milieu liquide. (b) Photo du dispositif de mesure.

4.2.2 Extraction des paramètres décrivant la réponse électrique des capteurs en milieu liquide à partir des mesures $I(V)$

- **Électrodes en or**

A partir des résultats des mesures $I(V)$, nous avons extrait la valeur du courant pour chaque pH à tension fixe (0.2 V et 1 V). Nous avons évalué manuellement la zone de linéarité de la courbe $I = f(\text{pH})$ à $V=0.2$ V ou 1 V. La sensibilité au pH des capteurs, définie ici comme $S=\Delta I/\Delta \text{pH}$ dans la zone de linéarité (A/unité pH), a été calculée par régression linéaire des données dans la zone de linéarité. La Figure 4-2 montre comment les courbes $I(V)$ à pH constant ont été exploitées pour construire des courbes $I = f(\text{pH})$ à tension constante.

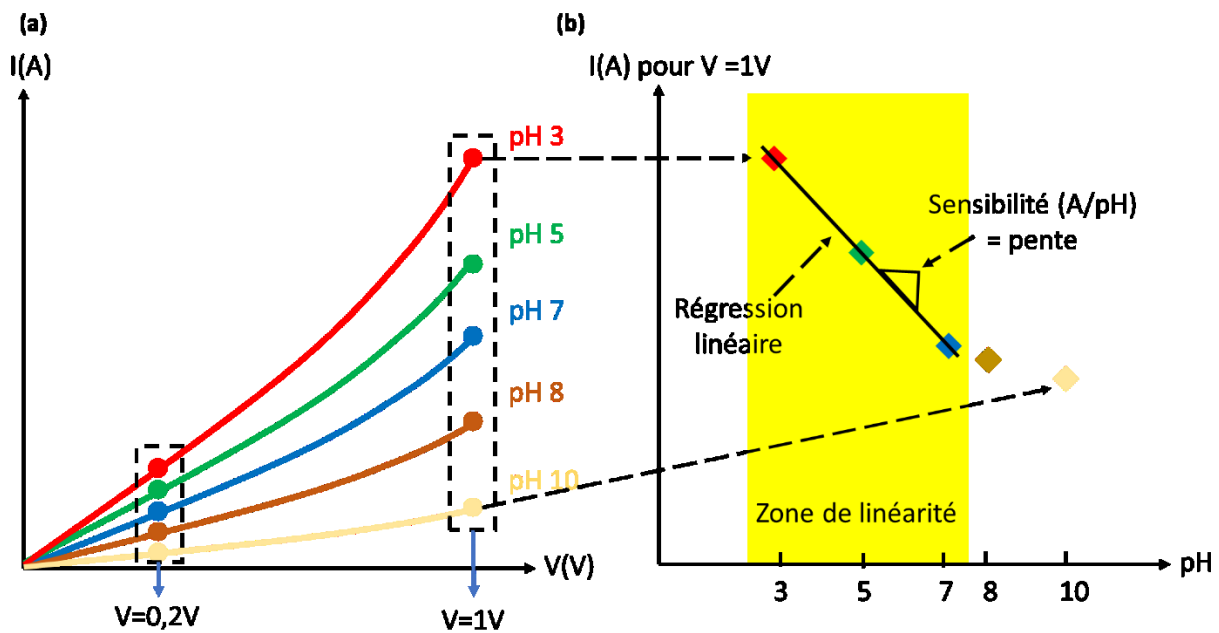


Figure 4-2: Courbes types illustrant la méthode suivie pour étudier la réponse électrique des capteurs en milieu liquide. (a) Réponse électrique $I(V)$ du capteur pour différents pH. Les rectangles en pointillés correspondent aux tensions choisies pour extraire le courant (0.2 V et 1 V). (b) Réponse $I = f(\text{pH})$ du capteur : Variation du courant pour V fixée (ici $V= 1$ V) en fonction du pH des solutions tampons.

Pour chaque capteur, différentes caractéristiques ont été extraites des mesures $I(V)$ acquises à différents pH :

- R_{air} : résistance du capteur (électrode + NTCs + électrode) mesurée à l'air, sans liquide.
- Domaine de linéarité du capteur : gamme de pH dans laquelle le signal électrique du capteur varie linéairement avec le pH. Ce domaine est défini par :
 - pH min : valeur du pH le plus bas du domaine de linéarité
 - pH max : valeur du pH le plus haut du domaine de linéarité
- Sensibilité S : pente de la réponse du capteur dans le domaine de linéarité.

Les valeurs obtenues pour différents capteurs sont données dans le Tableau 4-1 (section 4.3.1).

- **Électrodes en titane**

Nous avons montré au chapitre 3 (3.3.8) que la réponse électrique $I(V)$ à l'air n'était pas ohmique et montrait l'existence d'une barrière Schottky. Ainsi, pour tous les capteurs en titane, nous avons extrait le courant pour chaque pH à $V = 4 V$. Ensuite, la sensibilité a été calculée dans la zone de linéarité de la courbe décrivant la variation du courant en fonction du pH (même méthode que pour les électrodes en or (Figure 4-2 (b))). Nous avons regroupé tous les résultats obtenus pour les capteurs en titane dans le Tableau 4-2.

4.2.3 Mesures par spectroscopie d'impédance en milieu liquide

Cette étude visant à étudier la réponse en fréquence des capteurs a été réalisé à l'aide d'un Potentiostat OrigaFlex OGF01A. Cet appareil est habituellement utilisé pour effectuer des mesures électrochimiques à trois électrodes : Electrode de travail (E.T), électrode de référence (E.R) et contre électrode (C.E). Dans la mesure où nous ne nous intéressons pas ici à l'étude de réactions rédox, nous avons pu employer une configuration à deux électrodes, en reliant ensemble les électrodes (E.R) et (C.E), comme le montre la Figure 4-3. Il est à noter que le capteur a été entouré par une cage de Faraday afin de protéger les mesures du bruit électromagnétique extérieur.

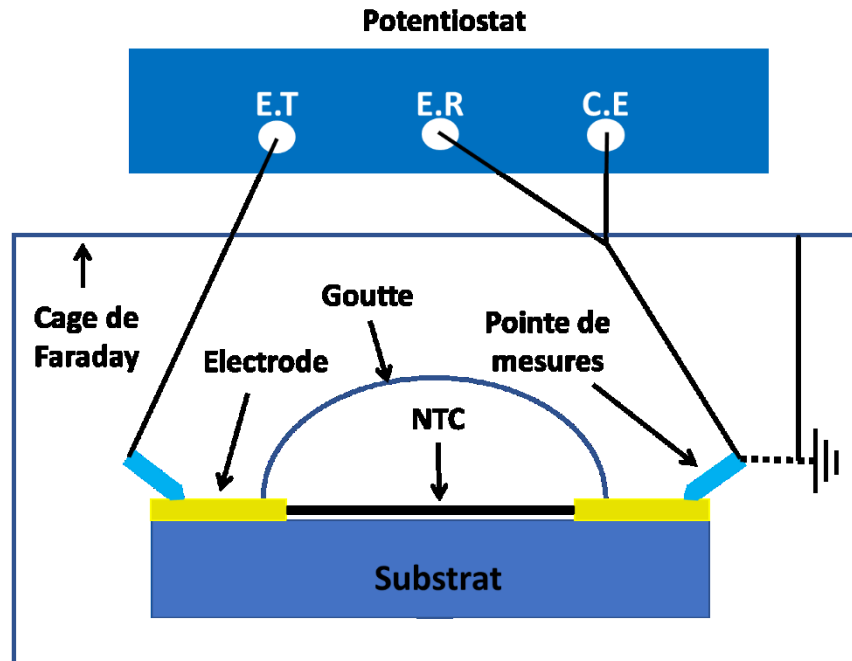


Figure 4-3: Illustration du montage utilisé pour la caractérisation du capteur par spectroscopie d'impédance. E.T : Electrode de travail ; E.R : Electrode de référence ; C.E : Contre-électrode.

Les mesures de cette étude ont été réalisées comme suit :

Etape 1 : échantillon sans NTCs, électrodes en or

- Mesure $I(V)$, V variant de 0 à 1V.
- Mesure de l'évolution de l'impédance du capteur en fonction de la fréquence. A cet effet, une tension sinusoïdale de 10 mV d'amplitude et de fréquence variant entre 10 Hz et 100 kHz a été superposée à une tension fixe de 0.2V ou 1V.

Etape 2 : échantillon avec NTCs (capteur à l'air)

- Mêmes opérations que celles décrites en étape 1.

Etape 3 : échantillon avec NTCs (capteur en milieu liquide)

- Mêmes opérations que celles décrites en étape 1.

Tests de stabilité des signaux au cours des mesures

Chaque série de mesures de pH à conductivité constante a débuté en analysant la solution de pH le plus faible. Nous avons ensuite déposé sur le capteur des gouttes de pH (40 μ l) de plus en plus élevé. Pour un nouveau pH donné, le liquide déjà en place sur le capteur a été aspiré manuellement à la micropipette, et remplacé par 40 μ L de la nouvelle solution pH à analyser. Ce cycle aspiration / immersion a été réalisé trois fois, pour favoriser l'équilibrage ionique à la surface du capteur. Après le quatrième dépôt de liquide de la nouvelle solution, une mesure électrique a été réalisée plusieurs fois consécutives. Quand trois mesures consécutives donnaient la même caractéristique I (V), la mesure était considérée comme stable et validée. Deux autres cycles [aspiration/lavage/mesure stabilisée] étaient ensuite menés avec une solution du même pH. Si toutes les courbes finales de chacun des cycles convergeaient vers un état stable, on considérait que les mesures électriques donnaient une information significative sur l'état du capteur, et les mesures étaient utilisées comme résultat. Dans les graphes qui suivent, chaque point de mesure a été obtenu selon ces modalités d'analyse. Nous indiquons dans les courbes de calibration $I = f(\text{pH})$ pour chaque point de mesure la moyenne et l'écart-type expérimental des trois dépôts de liquide d'un même pH, après stabilisation. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

4.3 Résultats et discussion

Nous présentons ci-après les courbes de réponse aux variations de pH et de conductivité des capteurs fabriqués : à des fins de comparaison, nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques mesurées en milieu liquide sur les électrodes en or ou en titane sans nanotubes de carbone. Nous étudierons ensuite le comportement électrique de différents capteurs comportant des NTCs positionnés par DEP.

4.3.1 Influence du pH à conductivité constante sur les caractéristiques I(V) mesurées pour les électrodes en or reliées par des NTCs

- **Electrodes sans nanotubes de carbone**

Les Figure 4-4 (a) et (b) montrent les réponses électriques à l'air et en milieu liquide des échantillons sans NTCs pour les électrodes en or et en titane respectivement.

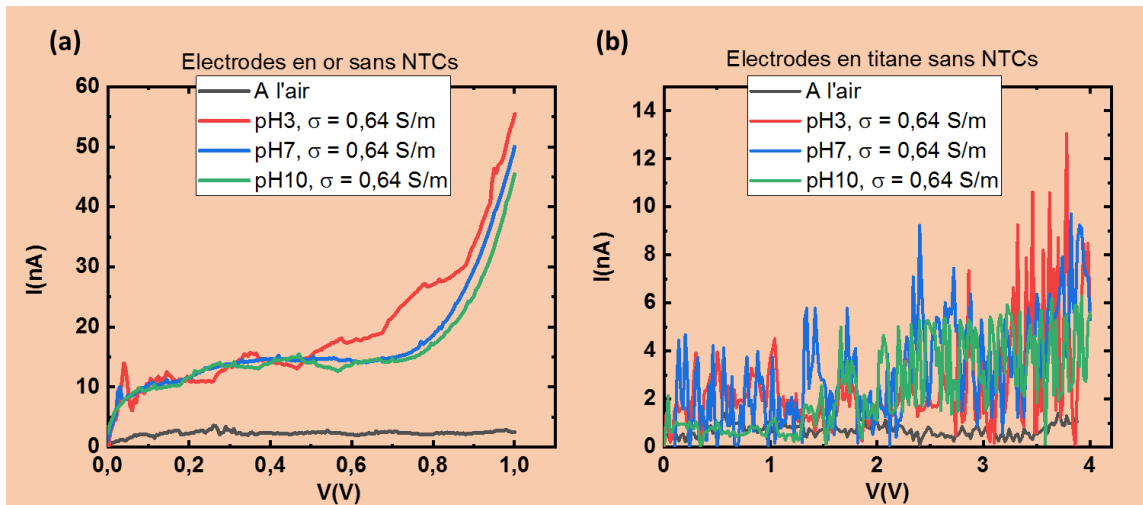


Figure 4-4: Caractéristiques I (V) typiques d'un capteur en or (a) et d'un capteur en titane (b) sans NTCs à l'air (courbes noires) et après exposition aux solutions de pH 3 (rouge), 7 (bleu) et 10 (vert).

Nous remarquons qu'un faible courant a pu s'établir entre les électrodes en présence des différentes solutions à pH donné. La valeur maximale de ce courant est de l'ordre de 50 nA pour

l'or (à $V = 1$ V) et 10 nA pour le titane (à $V = 4$ V). Ce courant inter-électrodes en l'absence de nanotubes de carbone est attribué à la conductivité ionique des solutions tampons. Le courant est environ 12 fois plus élevé pour l'or que pour le titane. Ceci peut être attribué à la formation d'une couche d'oxyde natif sur le titane, qui n'existe pas sur l'or.

Dans les paragraphes ci-dessous, nous montrons des résultats typiques pour différentes électrodes métalliques reliées par des NTCs. Pour chaque exemple de résultat, nous donnons : a) une image MEB montrant la densité et l'agencement des NTCs qui ont été positionnés par DEP ; b) Les résultats de mesures $I(V)$ obtenues à l'air et pour différents pH ; c) la courbe $I(\text{pH})$ à $V=0.2$ V ; d) la courbe $I(\text{pH})$ à $V=1$ V.

Chaque exemple est d'abord exposé et discuté séparément. Les caractéristiques principales de tous les capteurs sont ensuite résumées dans les Tableau 4-1 et 4-2 pour les électrodes en or et en titane respectivement, en vue de procéder à une analyse globale du comportement des capteurs.

- **Electrodes d'or (gap = 3 μm) avec nanotubes de carbone**

Un exemple de la réponse électrique d'un capteur après son exposition aux différentes solutions de pH est présenté sur la Figure 4-5. Ce capteur correspond au capteur n°7 dans le Tableau 4-1.

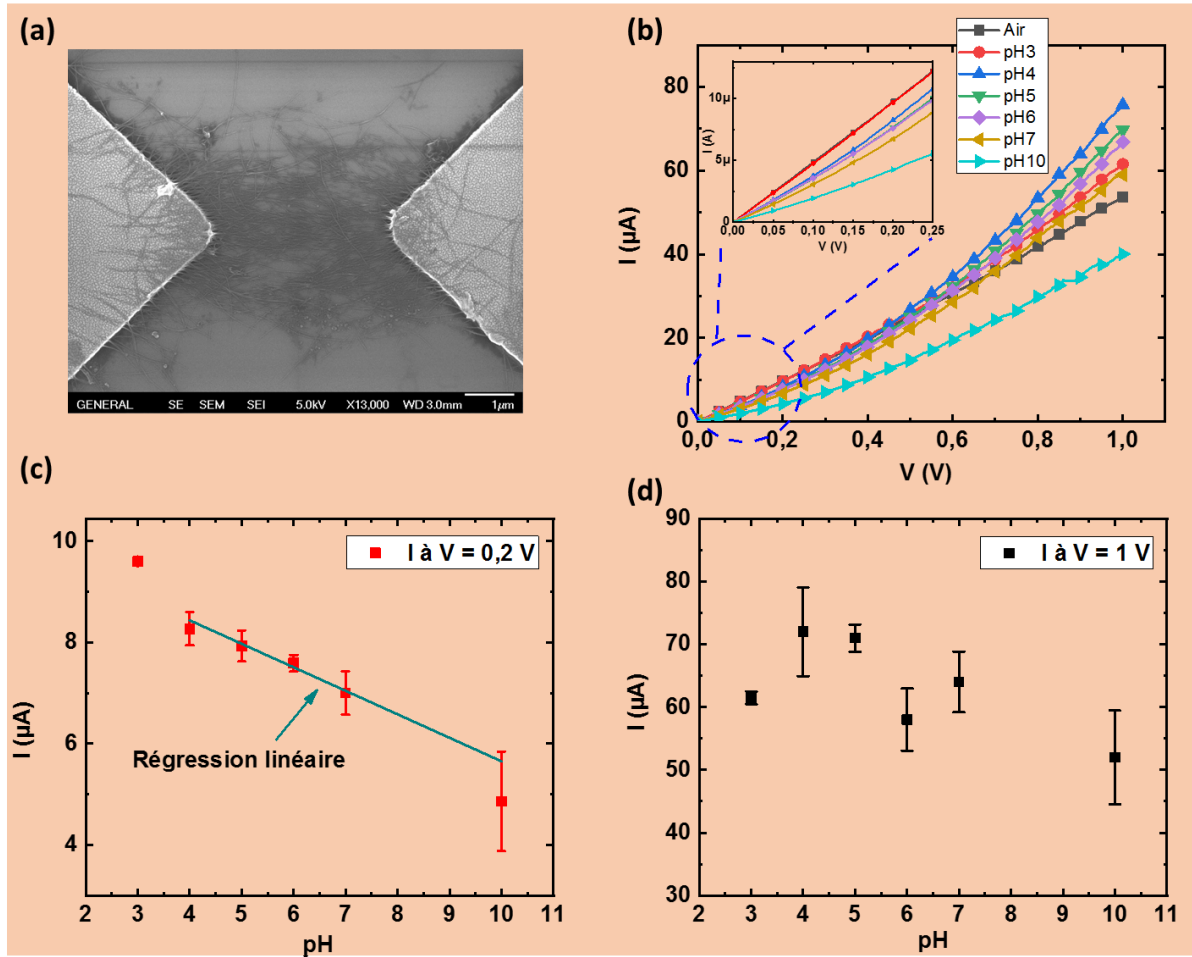


Figure 4-5: Caractéristiques du capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or, pour un gap de $3 \mu m$ et une conductivité de 0.64 S/m. (a) Image MEB du capteur. (b) Réponse I-V mesurée à l'air et en présence de solutions à différentes valeurs de pH. Evolution du courant en fonction du pH obtenue pour (c) $V = 0.2$ V et (d) $V = 1$ V.

Pour $V = 0.2$ V, le capteur répond à une variation de pH allant de pH 3 à pH 10 ; il présente une réponse linéaire entre pH 4 et pH 10 ($R^2 = 0.95$) (Figure 4-5 (c)). Les mesures sur les électrodes d'or sans nanotubes de carbone produisent des courants d'environ 50 nA à $V = 1$ V, tandis que les mesures sur électrodes d'or avec les nanotubes de carbone produisent des courants de l'ordre de $50 \mu A$ à $V = 1$ V, soit une augmentation d'un facteur 1000 du courant. La conduction apportée par les NTCs est donc environ 1000 fois plus importante que la conduction dans l'électrolyte à $V = 1$ V. Les signaux des mesures $I(V)$ sur électrodes d'or avec nanotubes de carbone nous renseignent donc essentiellement sur des phénomènes associés aux NTCs, et pas à des transferts de charges reliés principalement à l'électrolyte.

Pour $V = 1\text{ V}$, nous pouvons constater sur la Figure 4-5 (d) que le courant varie quand le pH augmente. Cependant, nous n'avons pu déterminer aucune zone de linéarité. Par la suite, la sensibilité de ce capteur est nulle à $V = 1\text{ V}$. Il est à noter que tous les capteurs avec un gap de $3\text{ }\mu\text{m}$ ont montré des sensibilités nulles à $V = 1\text{ V}$.

- **Electrodes d'or (gap=5 μm) avec nanotubes de carbone**

Le capteur ci-dessous correspond au capteur n° 10 dans le Tableau 4-1.

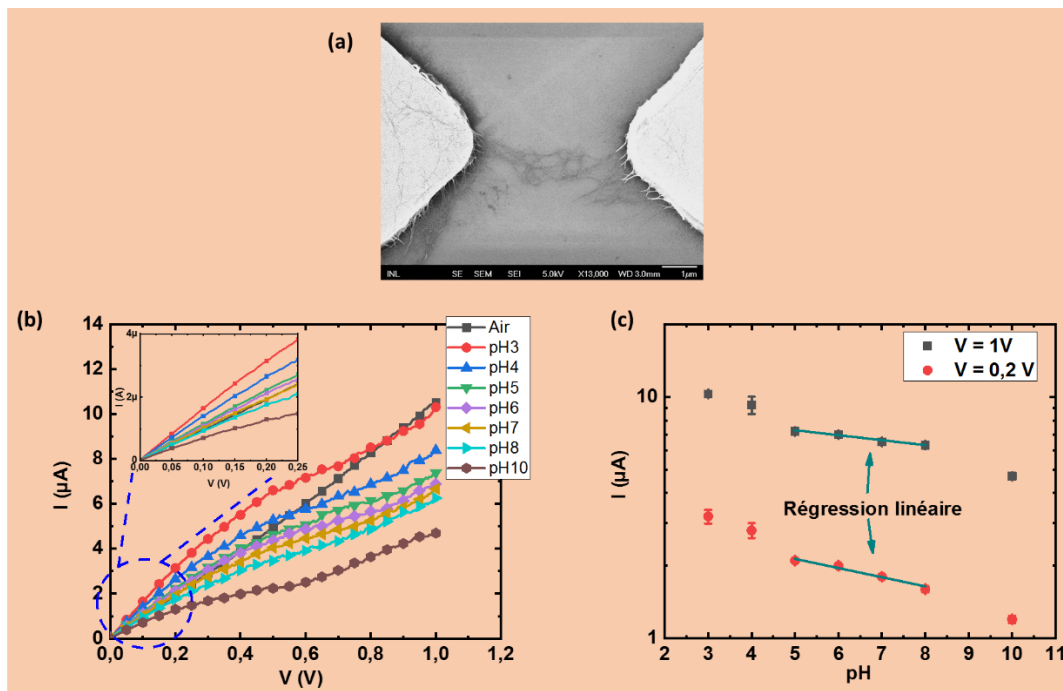


Figure 4-6: Caractéristiques I-V du capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en or et pour un gap de $5\text{ }\mu\text{m}$. (a) Image MEB du capteur. (b) Réponse I-V à l'air et en présence de solutions à différentes valeurs de pH (la conductivité étant fixée à 0.64 S/m). (c) Evolution du courant en fonction du pH obtenue pour 0.2 V et 1 V .

Le capteur montre une réponse au pH dans la gamme de pH 3 à pH 10. De plus, nous avons pu déterminer des zones de linéarités pour $V = 0.2\text{ V}$ et 1 V (Figure 4-6 (c)).

- **Synthèse des résultats obtenus sur l'ensemble des capteurs à base d'électrodes d'or**

Le Tableau 4-1 présente une synthèse des résultats de caractérisation à l'air et en milieu liquide de tous les capteurs à base d'électrodes en or.

					Résultats I (V) à conductivité constante (0,64 S/m)			
						Domaine de linéarité		
Famille des capteurs	Numéro	Nom	Gap (µm)	R _{air} (kΩ)	V (V)	pHmin	pHmax	S (A/pH)
O1	1	AM21-Electrode 8	3	5300	0,2	4	7	1,60E-09
O1	2	AM20-Electrode 4	3	1100	0,2	4	8	4,60E-09
O1	3	AM20-Electrode 3	3	232	0,2	3	7	4,80E-07
O1	4	AM20-Electrode 6	3	1100	0,2	3	10	0
O1	5	AM21-Electrode 7	3	877	0,2	3	10	0
O1	6	AM22-Electrode 10	3	255	0,2	5	8	5,00E-08
O1	7	AM19-Electrode 8	3	18	0,2	4	10	4,60E-07
O1	8	AM19-Electrode 12	3	11	0,2	3	10	0
O1	9	AM19-Electrode 11	3	7	0,2	3	10	0
Tous les capteurs avec un gap de 3 µm avaient des sensibilités nulles à V=1V								
O2	10	AM 34-Electrode 7	5	95	0,2	5	8	1,60E-07
O2	11	AM 34-Electrode 15	5	65	0,2	4	6	4,70E-07
O2	10	AM 34-Electrode 7	5	95	1	5	8	3,00E-07
O2	11	AM 34-Electrode 15	5	65	1	4	7	2,00E-06
O2	12	AM 36-Electrode 10	5	5	0,2	3	10	0
O2	13	AM 36-Electrode 5	5	10	0,2	6	10	1,90E-06
O2	14	AM 36-Electrode 4	5	7	0,2	3	10	0
O2	12	AM 36-Electrode 10	5	5	1	5	10	2,70E-06
O2	13	AM 36-Electrode 5	5	10	1	6	10	6,40E-06
O2	14	AM 36-Electrode 4	5	7	1	5	8	1,00E-06

Tableau 4-1: Tableau synthétisant les réponses au pH des différents capteurs à base de NTCs assemblés entre des électrodes en or, mesurées à conductivité constante. Les sensibilité nulles (cases noires, dernière colonne) signifient qu'aucune zone de linéarité n'a pu être identifiée sur la courbe $I = f(pH)$.

4.3.2 Discussion générale sur le comportement des capteurs à base d'électrodes en or

- **Comportement global**

Les résultats présentés sur les Figure 4-5 (c) et Figure 4-6 (c) montrent une diminution du courant quand le pH augmente. Ceci concorde avec les résultats trouvés dans la littérature^{53 77 78}. A ce jour, l'origine de la variation du courant en fonction de pH reste sujet à interprétation. En effet, les travaux de Xue W et al⁷⁹., ont montré que les SWNTs-COOH se comportent comme un semi-conducteur de type p quand ils sont utilisés dans une structure de type transistor. En se basant sur ce résultat, Dongjin. L et al⁷⁸., ont relié la variation du courant suite au changement de pH à la protonation/déprotonation des groupements COOH à la surface des NTCs, qui engendrerait un dopage de type « p » des NTCs. Cette hypothèse ne semble cependant pas suffisante pour expliquer la réponse du capteur. En effet, le pKa du COOH est situé entre 4 et 6, ce que revient à dire que les groupements COOH sont totalement protonés en dessous de 4 et déprotonés au-dessus de 6. Pourtant, des capteurs répondent sur une gamme allant de pH3 à pH10 (Figure 4-5, Figure 4-6, Tableau 4-1).

Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé dans la littérature une explication claire de la relation entre le phénomène de (dé)protonation des sites COOH et le dopage de NTCs. Pengfei et al⁵³., tout en admettant l'explication de Dongjin⁷⁸., ont proposé une seconde hypothèse. D'après eux, les protons H^+ pourraient se lier aux électrons libres à la surface de NTCs, ce qui impliquerait une augmentation du nombre de trous dans les NTCs. Les arguments mobilisés nous paraissent encore questionnables et mériteraient des investigations plus poussées.

De manière générale, nous pouvons envisager quatre chemins de conduction électrique possibles dans nos capteurs de type « chemiresistor » à base NTCs. Le premier chemin de conduction peut éventuellement s'établir à la surface de l'oxyde de silicium (SiO_2) par le saut de protons H^+ entre les groupements de SiO^- de surface, si la surface est suffisamment négativement chargée. Ceci pourrait par exemple se produire pour un pH suffisamment supérieur au point de charge nulle de la silice (typiquement 2.8²¹). Le deuxième trajet possible identifié passe par les paquets de NTCs ainsi que les jonctions entre eux, via la conductivité électronique intrinsèque des NTCs et des jonctions. Le troisième chemin envisagé est lié au saut de protons entre les groupements COO^- .

Finalement, les charges peuvent circuler par conduction ionique au travers du volume de l'électrolyte. La Figure 4-7 illustre cette explication.

Les résultats expérimentaux présentés ci-avant ont montré que les valeurs du courant passant à travers les capteurs avec des NTCs en milieu liquide sont **1000 fois plus importantes** que celles obtenues dans le cas d'électrodes sans NTCs (Figure 4-4 (a) comparée aux Figure 4-5 (c) et Figure 4-6 (c)). Par conséquent, dans nos conditions de mesure, la conduction à la surface du substrat (Figure 4-7 chemin 1) et la conduction par le volume de l'électrolyte (Figure 4-7 chemin 4) peuvent être négligés devant les deux chemins impliquant les NTCs. Cependant, à ce stade des mesures, nous ne pouvons dissocier la contribution de la conduction par les électrons internes des NTCs (chemin 2) et la conduction via le saut de cations à la surface des NTCs (chemin 3). Pour mieux évaluer les contributions respectives de ces deux chemins, une piste consisterait à comparer les réponses électriques des capteurs à base de NTCs non-fonctionnalisés par des groupements COOH, et des NTCs fonctionnalisés avec des groupements COOHs. Il serait possible d'étudier la réponse des capteurs en employant des NTC avec différents taux de COOH par unité de longueur de NTC, et en employant des ions de différentes tailles ou de différentes charges.

Pour conclure, l'élucidation détaillée du principe de la détection du pH pour des dispositifs à base de NTCs est encore peu documentée dans la littérature à notre connaissance. Le présent travail de thèse a permis de confirmer et valider que la conduction électrique implique forcément les NTCs, dans nos conditions de mesure. Toutefois plus d'investigations seraient nécessaires pour comprendre comment l'interface liquide/NTC ou les électrons des NTCs contribuent à la conduction.

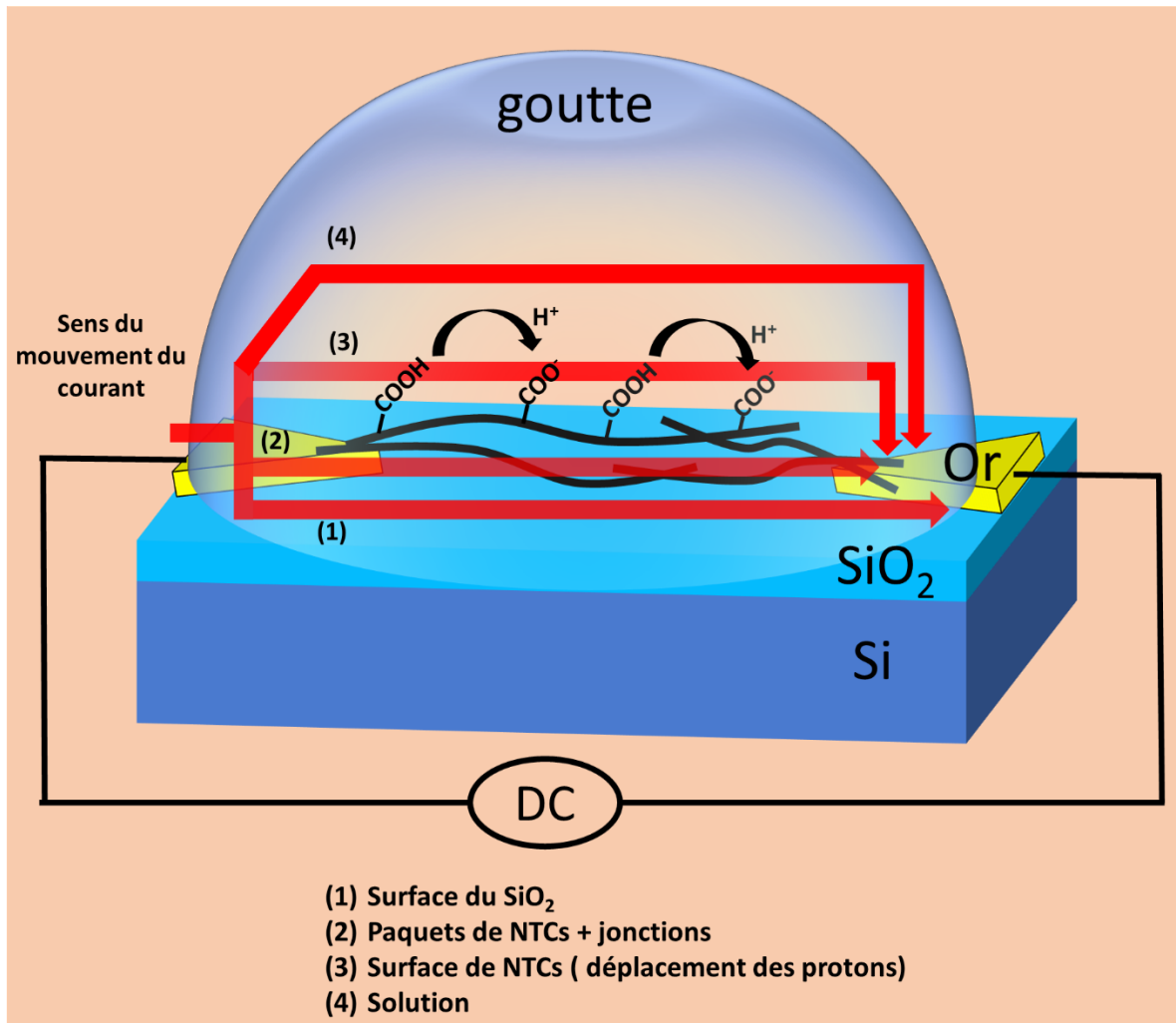


Figure 4-7: Illustration des chemins de circulation possibles des électrons dans un système basé sur des NTCs positionnés entre des électrodes en or (configuration chemiresistor) et polarisés en milieu liquide. Chemin 1 : conduction par saut d'ions à la surface du substrat SiO_2 , via les silanols chargés (Si-O^- ou Si-OH_2^+ selon le pH). Chemin 2 : conduction par les électrons à l'intérieur des paquets de NTCs. Chemin 3 : conduction par saut d'espèces cationiques (ex : H^+ , éventuellement Na^+) sur les sites COO^- en surface des nanotubes. 4) conduction via le volume de l'électrolyte, en fonction de sa conductivité ionique.

- **Sensibilité des capteurs**

A partir du Tableau 4-1, nous avons tracé la variation de la sensibilité au pH de chaque capteur ($S = \Delta I / \Delta \text{pH}$ dans la zone de linéarité du capteur considéré) en fonction de la résistance électrique à l'air des capteurs (Figure 4-8).

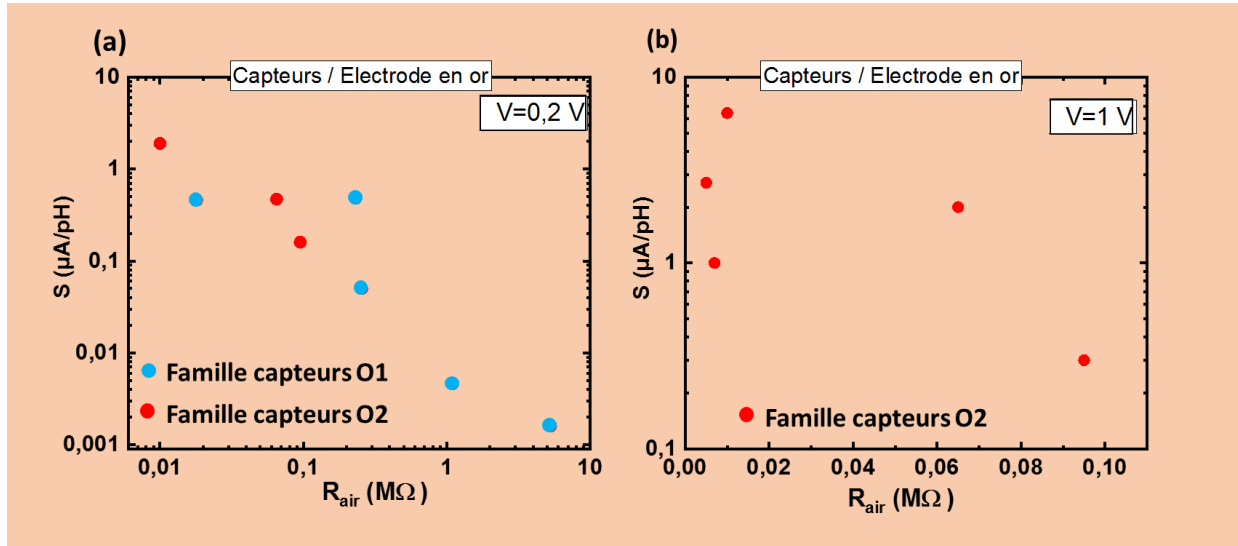


Figure 4-8: Variation de la sensibilité au pH des capteurs à conductivité fixe en fonction de R_{air} pour deux tensions : (a) $V=0,2 V$; (b) $V=1 V$.

Dans le graphe (Figure 4-8 (a)) (mesures à $V=0,2V$), nous pouvons remarquer que la sensibilité au pH des capteurs passe de $1,9 \mu A/unité\ pH$ à $0,001 \mu A/unité\ pH$ quand la résistance électrique passe de $10\ k\Omega$ à $5,3\ M\Omega$. Ainsi, les faibles sensibilités obtenues pourraient être attribuées au mauvais contact électrique entre les NTCs et les électrodes en or. Dans le graphe (b) (mesure à $V=1V$) cette tendance est moins nette. Par ailleurs les résultats semblent plus fluctuants que pour $V=0,2V$, et il est difficile d'en tirer une interprétation.

4.3.3 Influence du pH à conductivité constante sur les caractéristiques $I(V)$ mesurées pour les électrodes en titane reliées par des NTCs

Pour ce type d'électrodes, nous nous sommes assurés qu'à chaque changement d'électrolyte, la résistance de contact entre les pointes de mesures et les pads n'avait pas changé significativement pendant les mesures avec la station sous pointe. Cette résistance a été fixée à $37\ \Omega$ et $70\ \Omega$ pour le grand et le petit pad successivement. L'oxydation de la surface du titane est à l'origine de cette variation de la résistance de surface. La Figure 4-9 montre un exemple de vérification à chaque changement d'électrolyte. Il faut noter que nous n'avons pas rencontré ce

genre de problème avec les capteurs fabriqués avec des électrodes en or, puisque ce matériau ne comporte pas d'oxyde de surface.

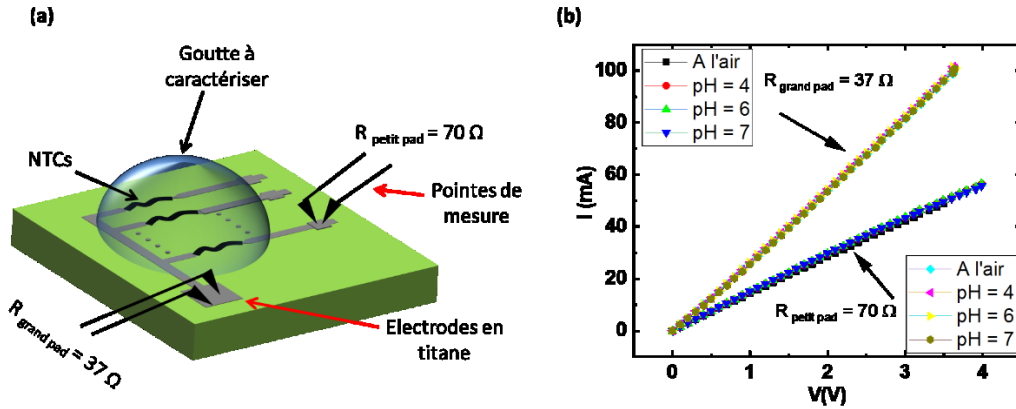


Figure 4-9: (a) Illustration de la mesure de la résistance de contact entre les pointes et les pads de titane (pour la clarté de l'image, nous n'avons pas représenté le joint en silicone) (b) Vérification de ces résistances après chaque changement de la goutte.

Un exemple de réponse électrique d'un capteur à base d'électrodes en titane est présenté sur la Figure 4-10. Le capteur ci-dessous correspond au capteur n° 3 dans le Tableau 4-2.

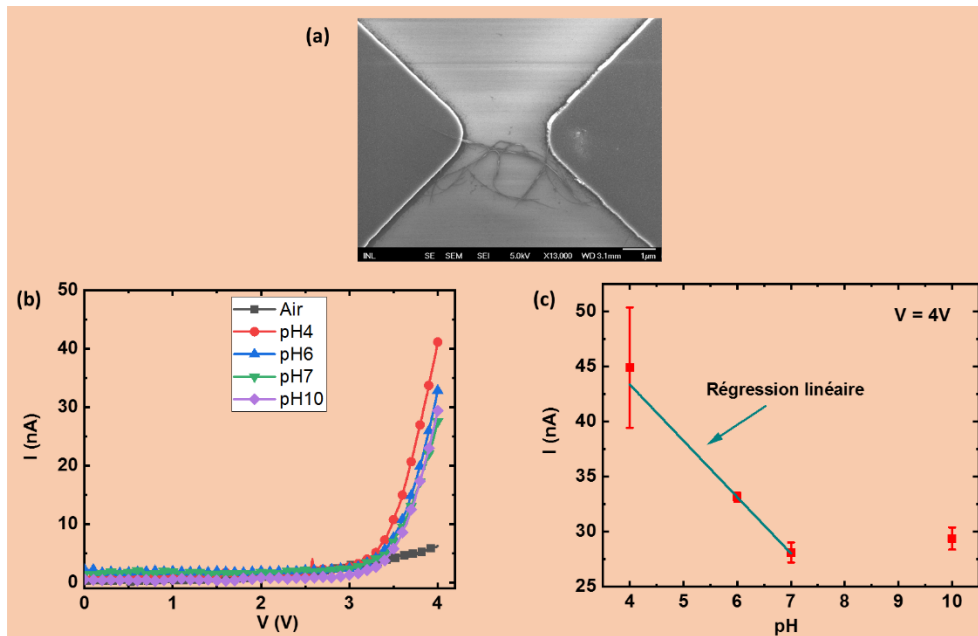


Figure 4-10 : Caractéristiques $I(V)$ d'un capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes en titane et pour un gap de $3 \mu\text{m}$. (a) Image MEB du capteur. (b) Réponse $I-V$ à l'air et en présence de solutions à différents pH (la conductivité étant fixée à 0.64 S/m). (c) Evolution du courant en fonction du pH obtenue à $V=4V$.

La Figure 4-10 (b) montre que la réponse électrique du capteur est plus prononcée au-delà de $V = 3.5$ V. Cela est attribué à la présence d'une barrière de potentiel à l'interface NTCs / titane, causée par un oxyde natif en surface du titane. La gamme de variation maximale de cette réponse se situe entre pH 4 et pH 7, et un courant à peu près constant a été mesuré entre pH 7 et pH 10 (Figure 4-10 (c)).

- **Synthèse des résultats obtenus sur l'ensemble des capteurs à base d'électrode en titane**

Nous résumons ci-dessous les caractéristiques des différents capteurs à base d'électrodes en titane.

					Résultats I (V) à conductivité constante (0,64 S/m)			
						Domaine de linéarité		
Famille des capteurs	Numéro	Nom	Gap (μm)	R_{air} (k Ω)	V (V)	pHmin	pHmax	S (A/pH)
T1	1	AM10-Electrode 3	3	3,00E+05	4	4	10	0,00E+00
T1	2	AM10-Electrode 10	3	9,00E+05	4	4	10	0,00E+00
T1	3	AM10-Electrode 8	3	1,00E+05	4	4	7	5,60E-09
T1	4	AM11-Electrode 14	3	3,30E+04	4	4	10	0,00E+00
T1	5	AM11-Electrode 7	3	5,00E+03	4	4	7	1,10E-07
T1	6	AM11-Electrode 10	3	3,00E+03	4	4	7	1,60E-07
T2	7	AM 40-Electrode 6	5	1,60E+06	4	4	10	0,00E+00
T2	8	AM 40-Electrode 5	5	5,00E+03	4	5	7	5,00E-10
T2	9	AM 38-Electrode 3	5	1,00E+04	4	4	10	0,00E+00
T2	10	AM 38-Electrode 6	5	5,00E+04	4	4	10	0,00E+00
T2	11	AM 38-Electrode 12	5	3,32E+04	4	5	7	1,20E-07

Tableau 4-2: Tableau synthétisant les réponses au pH des différents capteurs à base de NTCs assemblés entre des électrodes en titane, mesurées à conductivité constante (mesures extraites pour $V=4V$).

4.3.4 Discussion générale sur le comportement des capteurs à base d'électrodes en titane

- **Comportement global**

Les résultats présentés sur les Figure 4-10 (b) et (c) montrent que le courant passant à travers les capteurs à base d'électrodes en titane diminue avec l'augmentation du pH de la solution. Cette évolution rejoint celle observée avec des électrodes en or. Cependant, les variations observées se limitent à une gamme de pH comprise entre 4 et 7. Finalement, comme nous pouvons le remarquer sur le Tableau 4-2, plusieurs capteurs n'ont pas été sensibles au pH.

- **Sensibilité des capteurs**

A partir du tableau Tableau 4-2, nous avons tracé la variation de la sensibilité en fonction de la résistance à l'air.

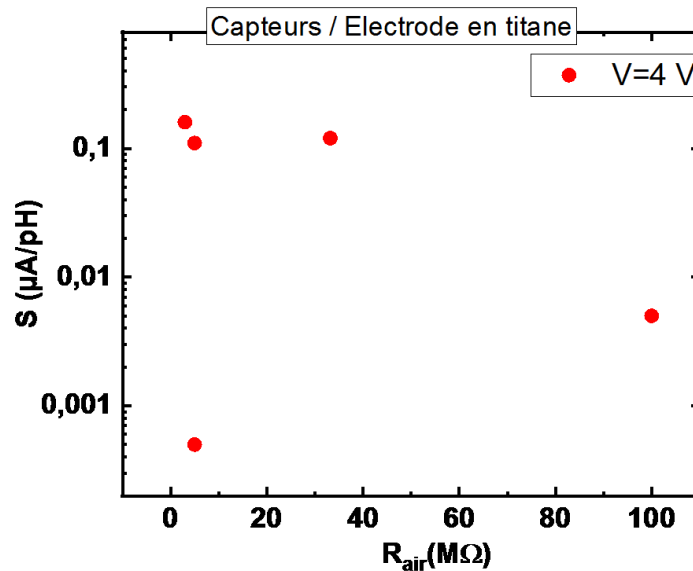


Figure 4-11: Variation de la sensibilité au pH des capteurs à conductivité fixe en fonction de la résistance à l'air pour une tension de 4 V sur des électrodes de titane.

Au regard de cette figure, les meilleures sensibilités semblent être obtenues pour les capteurs présentant la plus faible résistance à l'air.

Une analyse globale des résultats pour le titane et l'or tend à indiquer qu'une faible résistance de contact en métal et NTCs est utile pour maximiser la sensibilité au pH, à conductivité constante. Il s'agit toutefois de rester prudent vis-à-vis de cette conclusion : on peut par exemple constater que le capteur présentant la sensibilité la plus faible présente également une des plus faibles résistances à l'air. De manière générale, le nombre de points de mesure est encore trop faible, et les valeurs obtenues sont trop hétérogènes pour dégager des conclusions robustes à partir de ces données.

Plusieurs pistes de solutions peuvent être envisagées dans le futur afin de réduire l'hétérogénéité de comportement des capteurs et améliorer leur sensibilité :

- Trier les NTCs avant leur utilisation suivant plusieurs critères : taille, type (métalliques ou semi-conducteurs). La DEP, utilisée dans des conditions adéquates, peut notamment être employée dans ce but⁸⁰.
- Rajouter une seconde couche métallique après l'assemblage des nanotubes par DEP. Ceci permettrait sans doute de minimiser et homogénéiser la résistance de contact entre NTC et or. Toutefois ceci présenterait l'inconvénient d'impliquer une étape technologique supplémentaire après la DEP, ce qui limiterait l'intérêt d'utiliser la DEP comme méthode simple de positionnement des NTCs.
- Optimiser l'étape de recuit post-DEP, sans passer par la formation d'une 2ème couche métallique sur les électrodes. Cette alternative permettrait de conserver une approche simple pour la fabrication des capteurs.

4.3.5 Etude de la sélectivité du capteur

Nous avons montré plus haut que nos capteurs à base de NTCs assemblés entre des électrodes en or ou en titane sont sensibles au pH à conductivité constante. Toutefois nous n'avons pas démontré que nos capteurs répondent sélectivement aux variations de pH. De manière générale, dans une solution électrolytique non tamponnée en pH, une variation de pH se traduit également par une variation de conductivité ionique : par conséquent un capteur répondant à la fois au pH et à la conductivité ne peut pas apporter d'information pour analyser le pH d'une solution réelle.

Afin d'évaluer la sélectivité de nos capteurs, nous avons testé leurs réponses électriques à des variations de conductivité de l'électrolyte, tout en restant à pH constant. Nous avons remarqué que cette étude est absente de la majorité des articles que nous avons pu répertorier sur les capteurs de pH à base de NTCs^{53 54 78 77}. Nous n'avons trouvé aucun article rapportant ce phénomène dans les capteurs de pH à base de NTCs de type « chemresistor ». A notre connaissance seuls Back et Shim⁸¹ ont montré que des NTCs fonctionnalisés avec des groupements de COOHs et intégrés dans une structure de type MOSFET, sont sensibles à la fois au pH et à la conductivité de la solution, comme le résume la Figure 4-12.

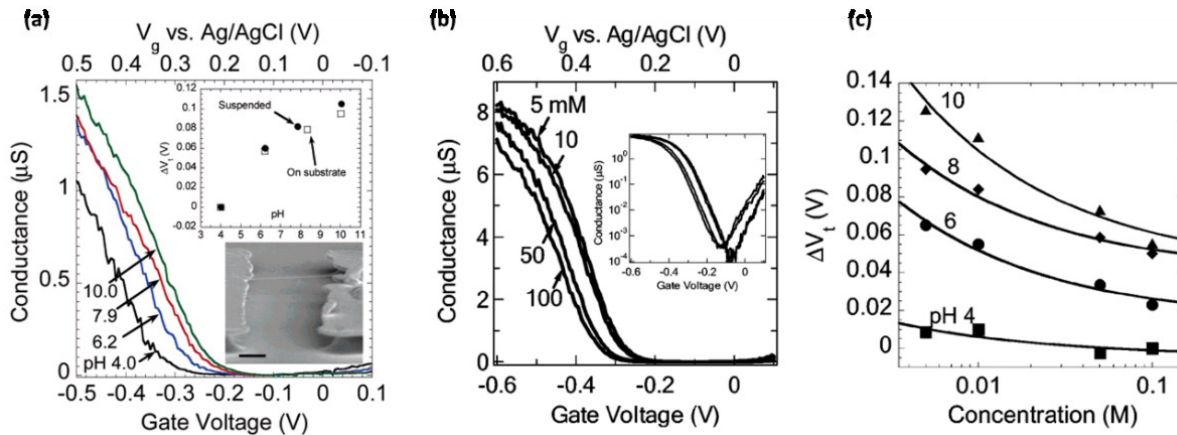


Figure 4-12: Etude de la réponse électrique d'un NTC fonctionnalisé avec des groupements COOHs intégré dans une structure de type MOSFET ; (a) Etude en fonction du pH à conductivité constante : variation de la conductance en fonction de la tension de la grille. (b) et (c) : Etude en fonction de la conductivité à pH constant. D'après Back et Shim.

- **Comparaison des mesures électriques avec sourcemètre Keithley et potentiostat Origaflex**

Dans les travaux présentés plus haut, les mesures électriques $I(V)$ ont été effectuées avec un sourcemètre Keithley. Dans les mesures sur la sélectivité du capteur, nous avons effectué des mesures avec un potentiostat Origaflex OGF01A configuré en montage à deux électrodes, comme décrit en 4.2.3 . Ce potentiostat permet d'effectuer des mesures $I(V)$ avec une tension continue, mais aussi de mettre en œuvre des mesures d'impédance complexe à des fréquences allant du 10 Hz

à 100 kHz. La Figure 4-13, montre des mesures $I(V)$ consécutives effectuées sur un même capteur à l'air, avec le sourcemètre Keithley 2636A d'une part, et l'Origaflex OGF01A d'autre part.

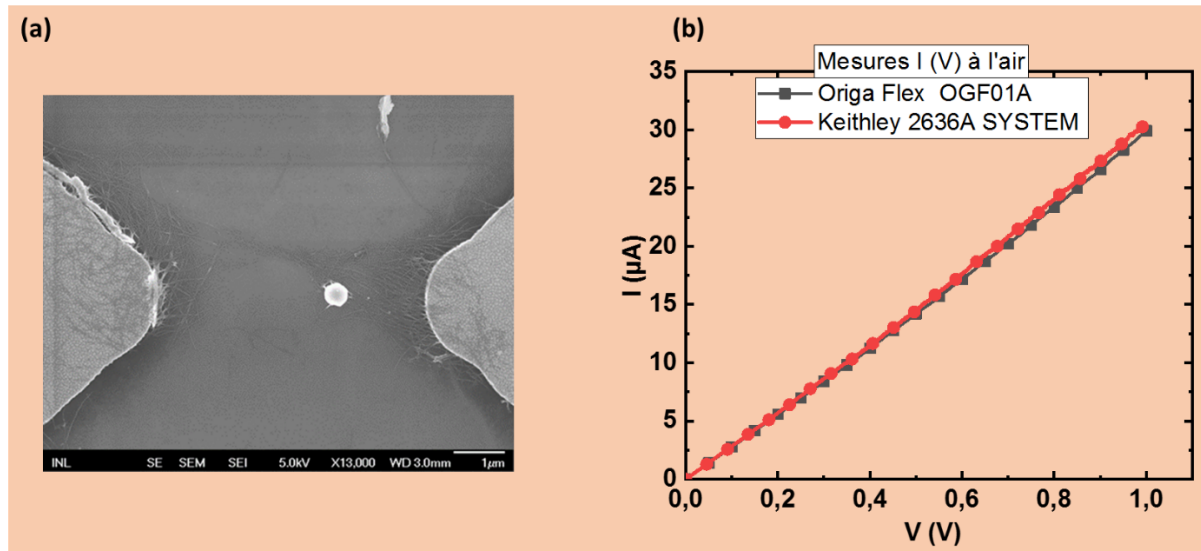


Figure 4-13: Image MEB du capteur à base de NTCs assemblés par DEP entre des électrodes or (b) Comparaison des mesures $I(V)$ à l'air obtenues avec le Potentiostat Origaflex OGF01A (mesure à 2 électrodes) et le sourcemètre Keithley 2636A.

Les résultats de la Figure 4-13 (b) montrent que les réponses $I(V)$ à l'air obtenues pour le capteur avec les deux appareils sont quasi identiques. Nous avons donc considéré qu'il était possible d'employer le potentiostat Origaflex OGF01A pour effectuer les mesures $I(V)$ et les mesures d'impédances. Les résultats présentés ci-dessous ont tous été obtenus avec le potentiostat Origaflex dans une configuration à deux électrodes.

- **Influence de la conductivité sur les mesures $I(V)$ d'un capteur, à pH constant.**

Le capteur présenté sur la Figure 4-13 (a) a été évalué tout d'abord pour sa réponse au pH à conductivité $\sigma = 0,64$ S/m constante (Figure 4-14). Le capteur répond de manière linéaire au pH sur une gamme allant de pH 3 à pH 10, avec une sensibilité au pH d'environ 4 μA par unité pH, en travaillant à $V=1V$.

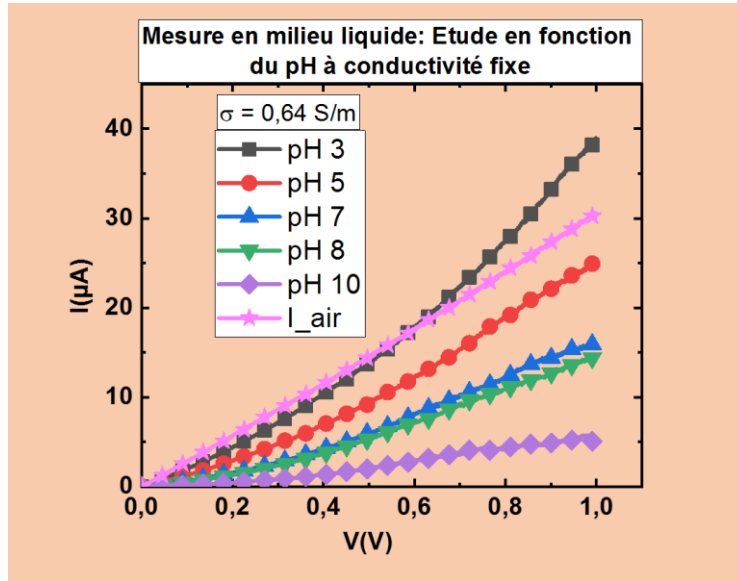


Figure 4-14: Caractéristiques $I(V)$ du capteur en fonction de pH, à conductivité $\sigma=0,64 \text{ S/m}$ constante.

Le comportement de ce même capteur a été évalué en faisant varier la conductivité de l'électrolyte, tout en gardant le pH constant. Nous avons choisi de travailler avec le pH 3 qui correspond à la valeur maximale du courant détecté. A ce pH, nous pouvons considérer qu'une majorité des carboxyles des NTCs sont sous leur forme protonée COOH .

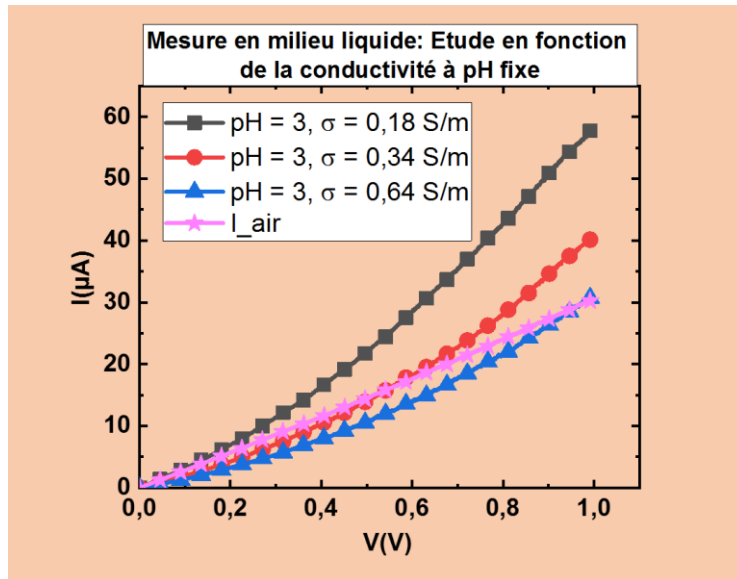


Figure 4-15: Etude de la réponse $I(V)$ du capteur en fonction de la conductivité à pH fixe.

Ces résultats montrent que notre capteur ne répond pas seulement au pH, mais également à la conductivité de l'électrolyte à pH constant. Le courant diminue quand la conductivité de l'électrolyte augmente, ce qui concorde avec l'étude de Back et Shim⁸¹. Dans notre cas, la variation de courant par unité de conductivité est d'environ $I = -57.\sigma + 65$ ($\mu\text{A} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{m}$). La Figure 4-12 (c) indique que dans les travaux de Back et Shim, la réponse à la conductivité à pH constant est plus forte à pH basique (ex : pH 10) qu'à pH acide (ex : pH 4). Nos mesures n'ont pu être réalisées qu'à pH 3, mais montrent déjà à ce pH une réponse significative aux variations de conductivité.

À la suite de ces mesures $I(V)$, nous avons exploré par spectroscopie d'impédance les réponses ($|Z|$ et phase) du capteur au pH et à la conductivité en fonction de la fréquence.

- **Influence de la conductivité et du pH sur un capteur : réponse en fréquence de $|Z|$**

Sur la Figure 4-16, nous avons tracé les diagrammes de Bode (module de l'impédance $|Z|$ d'un capteur en fonction de la fréquence pour différentes conditions de mesures :

- (a) $|Z| = f(\text{pH})$ pour $\sigma = 0,64 \text{ S/m}$, à $V = 0,2 \text{ V}$. (b) $|Z| = f(\text{pH})$ pour $\sigma = 0,64 \text{ S/m}$, à $V = 1 \text{ V}$.
(c) $|Z| = f(\sigma)$ pour $\text{pH} = 3$, à $V = 0,2 \text{ V}$. (d) $|Z| = f(\sigma)$ pour $\text{pH} = 3$, à $V = 1 \text{ V}$.

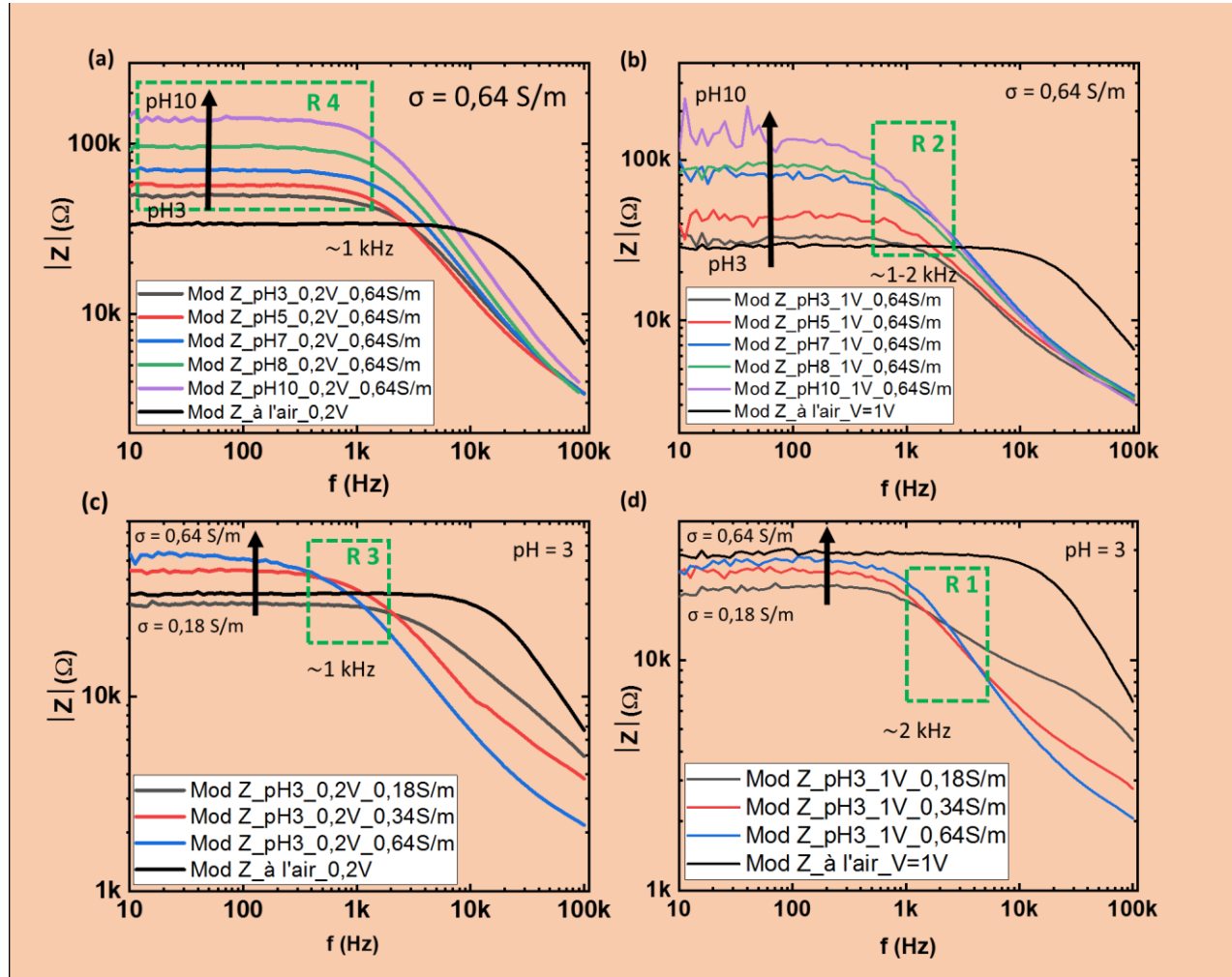


Figure 4-16: Diagrammes de Bode du module de l'impédance du capteur pour une tension de a) 0.2V et b) 1V pour différentes valeurs de pH et à conductivité constante. Diagrammes de Bode du module de l'impédance du capteur pour une tension de c) 0.2V et d) 1V pour différentes valeurs de conductivités et à pH constant.

Les résultats les plus significatifs provenant de cette analyse en fréquence sont les suivants :

Dans les mesures $|Z| = f(\sigma)$ à $V=1V$ à $pH=3$ constant (**figure d**), on constate que pour une fréquence d'environ 2 kHz la réponse en $|Z|$ du capteur aux variations de conductivité est proche de 0 (**région R1**).

Dans le même temps, dans les mesures $|Z| = f(pH)$ à $V=1V$ à conductivité constante $\sigma=0.64 S/m$ (**figure b**), on constate que le capteur répond au pH (**région R2**). Il semble donc envisageable de trouver une fréquence pour laquelle le capteur répond plus nettement au pH qu'à la conductivité.

Toutefois, la réponse au pH dans la région R 2 est difficile à interpréter, car les courbes des pH 7, 8 et 10 se croisent au voisinage de $f = 2$ kHz. De plus les signaux $|Z| = f(\text{pH})$ présentent un bruit significatif dans la gamme 10 Hz - 1kHz.

Dans les mesures $|Z| = f(\sigma)$ à $V=0,2\text{V}$ à pH constant pH = 3 (**figure c**), on constate qu'au voisinage de $f = 1$ kHz la réponse du capteur est faible, même si elle est non nulle (**région R 3**). Par ailleurs, dans les mesures $|Z| = f(\text{pH})$ à $V=0,2\text{V}$ à conductivité constante $\sigma = 0,64$ S/m (**figure a**), la réponse au pH est optimale et bien définie pour une fréquence allant de 10 Hz à environ 1 kHz.

En mesurant $|Z|$ à $f \sim 1$ kHz et $V = 0,2\text{V}$ (régions R 3 et R 4), il est possible de maximiser la sensibilité au pH, et de minimiser celle de la conductivité. A cette fréquence, la sensibilité au pH est de l'ordre de ~ 17 k Ω /unité de pH entre pH5 et pH10, alors qu'elle ne dépasse pas 2 k Ω .m/S entre $\sigma = 0,18$ S/m et $\sigma = 0,64$ S/m. Il s'agit de la gamme de fonctionnement qui nous permet d'obtenir la meilleure sensibilité au pH, au regard des mesures effectuées.

- **Influence de la conductivité et du pH sur un capteur : réponse en fréquence de la phase**

Nous avons étudié la réponse de la phase du capteur (argument de l'impédance complexe) aux variations de pH et de conductivité, pour des fréquences allant de 10 Hz à 100 kHz (Figure 4-17). Nous avons uniquement raisonné sur les données obtenues pour $V=0,2\text{V}$, puisqu'elles étaient moins bruitées et plus exploitables que les mesures réalisées à $V=1\text{V}$.

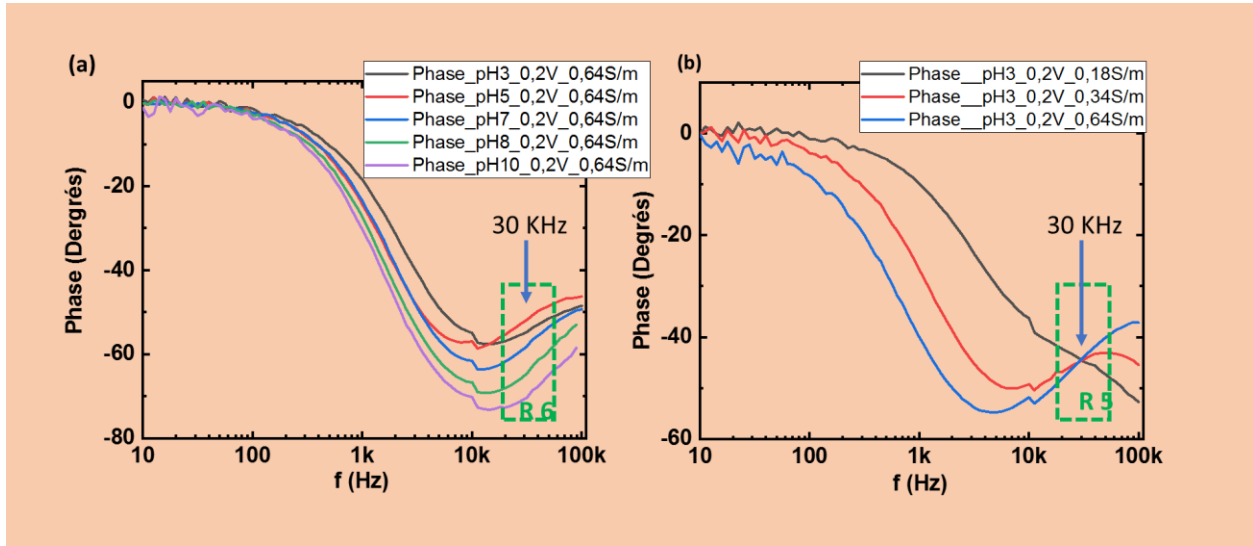


Figure 4-17: Diagramme de Bode de la phase de l'impédance complexe $\arg(Z)$ du capteur pour $V=0,2 \text{ V}$. (a) Etude en fonction du pH à conductivité $\sigma=0,64 \text{ S/m}$ constante. (b) Etude de la conductivité σ à pH=3 constant.

Nous pouvons remarquer que pour une fréquence d'environ **30 kHz**, la phase $\arg(Z)$ ne varie pas avec la conductivité (**région R5**), tandis qu'elle présente une sensibilité maximale aux variations du pH de l'ordre de 3,7 degrés/unité de pH (**région R6**). Toutefois, à cette fréquence de 30 kHz la fonction $\arg(Z)=f(\text{pH})$ n'est monotone que dans la gamme pH5 à pH10. Les courbes à pH3 et pH5 se croisent au voisinage de 10 kHz.

• Discussion sur le comportement en fréquence du capteur

Les mesures $I(V)$ ont montré que les capteurs à base de NTCs en configuration « chemiresistors » sont sensibles au pH à conductivité constante, mais répondent également aux variations de conductivité à pH constant. Nos capteurs de pH sont donc non sélectifs quand on les utilise avec des mesures en courant continu (DC). Cependant, à l'aide de l'analyse fréquentielle, nous avons montré que le capteur testé peut être plus sensible au pH qu'à la conductivité pour une fréquence donnée selon les deux approches suivantes : mesure du module de l'impédance avec une fréquence d'environ 1 kHz, ou mesure de la phase avec une fréquence $f = 30 \text{ kHz}$.

Ces derniers résultats sont d'une portée limitée, car nous avons pu explorer le comportement en fréquence de notre architecture chemresistor que pour un seul exemplaire de capteur. Nous n'avons

donc pas de recul sur la répétabilité du comportement en fréquence. Par ailleurs, la réponse du capteur à pH constant n'a pu être testée que pour $\text{pH} = 3$. Les travaux de Back et Shim ont montré que la réponse à la conductivité peut dépendre du pH, dans des mesures $I(V)$. Les mesures en fréquences que nous avons mis en œuvre pourraient donc être approfondies...

- en répétant des analyses sur un nombre significatif de capteurs.
- en travaillant avec un plus grand nombre de valeurs de conductivités, pour un pH constant
- pour les mesures à pH constant : en utilisant des valeurs plus variées de pH (pH3, mais aussi 4, 5, 7, 8 et 10).
- en utilisant des NTCs avec différentes densités de surface de fonctions COOH.
- En explorant de manière plus fine l'influence de différents électrolytes (ions monovalents ou divalents, ions de différentes tailles), de manière à analyser en fréquence le comportement des capteurs à base de NTCs de manière plus systématique.
- Des données plus répétables pourraient permettre, à terme, la proposition argumentée d'un schéma électrique équivalent de nos structures métal/NTCs/métal en milieu électrolytique.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réponse électrique des capteurs en milieu liquide en fonction de pH à conductivité fixe. Dans un premier temps, nous avons testé par $I(V)$ les capteurs à base d'électrodes en or. Les résultats des mesures ont montré que nos capteurs répondent à des variations de pH dans une gamme de pH allant de 3 à 10. Ceci est en accord avec des résultats de la littérature. Comme on pouvait s'y attendre, les meilleures sensibilités ont été obtenues pour les capteurs présentant une faible résistance électrique à l'air. Dans un second temps, nous avons réalisé la même étude pour des capteurs à base d'électrodes en titane. Ces derniers se sont montrés sensibles aux variations de pH dans une plage allant de 4 à 7. Les sensibilités au pH étaient faibles comparées aux capteurs à base d'électrodes en or. Ceci a été attribué à une plus grande résistance de contact électrique à l'interface électrodes / NTCs, à cause de la présence d'oxyde natif en surface du titane.

Nous avons ensuite étudié la sélectivité d'un capteur de pH à base d'électrodes en or, en effectuant des mesures électriques pour différents pH mais aussi pour différentes conductivités ioniques. Des mesures $I(V)$ ont montré que nos capteurs pouvaient aussi bien répondre à des variations de pH à conductivité constante, qu'à des variations de conductivité à pH constant. Les mesures $I(V)$ n'ont donc pas permis d'obtenir de capteur de pH rigoureusement sélectif, dans nos conditions de fabrication.

Le comportement du même capteur a alors été évalué par spectroscopie d'impédance pour des fréquences allant de 10 Hz à 100 kHz. Nous avons montré qu'il est possible d'améliorer la sélectivité du capteur, en choisissant judicieusement la fréquence de mesure. Avec le capteur testé, il a été possible d'améliorer la spécificité de la réponse au pH : 1) en mesurant la réponse du module de l'impédance complexe $|Z|$ à une fréquence d'environ 1 kHz, pour des valeurs de pH allant de 3 à 10. Dans ces conditions, la sensibilité au pH ($17 \text{ k}\Omega/\text{unité de pH}$) est ~ 8 fois plus importante que celle à la conductivité ($2 \text{ k}\Omega.\text{m/S}$) ; 2) en mesurant la réponse de la phase de l'impédance complexe à une fréquence de 30 kHz, dans une gamme de pH allant de pH5 à pH10, la sensibilité au pH est de l'ordre de $3,7$ degrés/unité de pH alors qu'elle est nulle pour la conductivité. Ces résultats représentent la contribution majeure de ces travaux de thèse.

Bien que l'on se soit assuré de la stabilité des données obtenues, il reste à démontrer leur répétabilité sur plusieurs capteurs présentant les mêmes caractéristiques électriques à l'air R_{air} .

Chapitre 5 Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons exploré comment la Diélectrophorèse (DEP) pouvait être employée pour positionner des nanotubes de carbones (NTCs) sur des microélectrodes d'or ou de titane. Nous avons mesuré le comportement électrique à l'air des structures métal/NTCs/métal ainsi formées, par des mesures courant-tension. Nous avons enfin étudié comment ces structures formées par DEP pouvaient servir de capteur de pH en mode « chemiresistor », en évaluant leur comportement par des mesures courant-tension et des mesures d'impédance complexe dans la gamme 10 Hz-100 kHz. L'objectif central de la thèse était d'évaluer comment les conditions de fabrication par DEP des structures métal/NTCs/métal influençaient la qualité des mesures de pH.

Ce travail a été mené dans trois laboratoires complémentaires : les matrices de microélectrodes et les mesures électriques courant-tension ont été élaborées avec le laboratoire Nanotechnologies & Nanosystèmes (UMI-LN2) de l'université de Sherbrooke ; la modalisation par éléments finis de différentes forces mises en jeu, les expériences de DEP et les mesures d'impédance ont été menées au laboratoire Ampère. L'analyse du comportement des capteurs de pH a été menée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon.

Dans le chapitre 3, le positionnement de nanotubes de carbones par DEP a été d'abord étudié par modélisation par éléments finis avec le logiciel COMSOL. Ces études théoriques nous ont amené à considérer les différentes forces mises en jeu (DEP, électro-osmose, effet électrothermique). Nos modélisations nous ont amené à proposer d'utiliser des matrices de microélectrodes avec une géométrie en pointe, afin de tenter de moduler la densité de NTCs fixés sur les électrodes. Nous avons ensuite étudié expérimentalement, par Microscopie Electronique à Balayage et mesures $I(V)$ à l'air, l'influence de différents paramètres de fabrication par DEP de structures métal/NTCs/métal : largeur de l'espace interélectrodes (3 ou 5 μm), matériau des électrodes (or ou titane), traitement thermique des électrodes, concentration des NTCs en solution aqueuse (10 ou 100 $\mu\text{g/mL}$), fréquence de DEP (1 kHz, 50 kHz, 1 MHz, 10 MHz), durée de DEP (essentiellement 3s ou 6s, et jusqu'à 120 s). En utilisant la concentration de NTCs testée la plus

faible (10 $\mu\text{g/mL}$) et en jouant sur la durée et la fréquence de DEP, nous avons pu contrôler finement la densité de NTCs déposés entre les électrodes. Alors que les méthodes de dépôt les plus classiques (ex : spin-coating) conduisent systématiquement à des films de NTCs denses. L'emploi de la DEP nous a permis de fabriquer des structures présentant des densités variées, depuis un film dense de NTCs jusqu'à quelques NTCs seulement. Enfin, rappelons que dans nos conditions de fabrication les NTCs positionnés par DEP ont pu rester fixés de manière stable sur les électrodes même en l'absence de champ électrique.

Les mesures $I(V)$ à l'air des structures métal/NTCs/métal formées préalablement par DEP ont montré que le contact électrique entre électrodes d'or et NTCs était ohmique dans nos conditions de fabrication. Nous avons aussi exploré le comportement d'électrodes de titane, car ce métal est plus économique et compatible avec l'industrie de la microélectronique. Le contact électrique entre titane et NTCs s'est avéré moins efficace que pour l'or, même en utilisant des recuits décrits dans la littérature. Dans nos conditions de fabrication et de mesure, nous avons systématiquement constaté la présence d'une barrière Schottky attribuée à une couche d'oxyde natif sur le titane ; nos paramètres de fabrication pour les électrodes en titane devraient donc encore être améliorés. De manière générale pour les électrodes d'or et de titane, les mesures $I(V)$ à l'air ont montré que la résistance électrique des structures fabriquées décroît quand la densité de NTCs augmente, ce qui paraît logique. Toutefois ce fait n'est pas systématiquement fiable à la densité apparente de NTCs, évaluée par Microscopie Electronique à Balayage. Nous pouvons en conclure que tous les facteurs influençant le comportement électrique des structures n'ont pas été pris en compte, et que la répétabilité du procédé de fabrication peut être améliorée. Plusieurs pistes envisagées sont par exemple 1) la purification des NTCs (séparation des NTCs métalliques et semi-conducteurs) avant le positionnement sur électrodes, ce qui permettrait d'homogénéiser les différents échantillons fabriqués avec un très petit nombre de NTCs entre électrodes ; 2) une étude plus poussée du traitement thermique des électrodes après DEP, de manière améliorer la répétabilité des contacts métal/NTCs ; 3) une caractérisation plus poussée des NTCs positionnés entre électrode, par exemple avec de la cartographie Raman, pour comprendre comment la densité linéaire des fonctions COOH et d'autres défauts électriques des NTCs impliqués jouent sur le comportement électrique des structures fabriquées.

Dans le chapitre 4, nous avons étudié le comportement électrique en milieu électrolytique des structures métal/NTCs/métal fabriquées préalablement par DEP. Notre objectif était de dégager des liens entre les conditions initiales de fabrication des structures, et leur comportement comme capteur de pH, notamment certaines de leurs performances analytiques : gamme de réponse en pH, sensibilité aux variations de pH, sélectivité. Même si les mesures courant-tension se sont avérées peu répétables, et malgré des exceptions une majorité des données tend à montrer que la sensibilité des capteurs au pH est fiable à l'inverse de la résistance à l'air. Les capteurs sur électrodes d'or ont présenté des performances analytiques jugées meilleures que pour les électrodes de titane. Pour l'or la gamme de réponse au pH allait de pH 4 à pH 10 et la meilleure sensibilité obtenue a été de $6 \mu\text{A}/\text{unité pH}$. Pour le titane la gamme de réponse au pH allait de pH 4 à pH 7, et la meilleure sensibilité obtenue a été d'environ $0,1 \mu\text{A}/\text{unité pH}$. La réponse au pH peut être attribuée uniquement à la présence des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des groupes COOH, et ne sont pas attribuables à des artefacts liés à la conduction à la surface du substrat de silice, ou des changements de conductivité dans le volume de l'électrolyte. Toutefois, nous ne disposons pas d'assez de résultats pour pouvoir élucider le mécanisme de réponse au pH des nanotubes de carbone – mécanisme par ailleurs encore peu documenté de manière satisfaisante dans la littérature à notre connaissance. Les variations de résistivité des structures métal/NTCs/métal en fonction du pH peuvent bien sûr être attribuées à un changement de conductance des électrons délocalisés des NTCs ; mais une contribution de la conduction ionique dans le liquide, par saut d'ions à la surface des NTCs pourrait être mieux étudiée.

Enfin, nous avons étudié la sélectivité de la réponse de nos structures métal/NTCs/métal avec des mesures $I(V)$. Nous avons pu démontrer qu'une telle structure, si elle répond électriquement à des variations de pH à conductivité constante, répond également à des variations de conductivité à pH constant. La variation de résistance des structures métal/NTCs/métal ne dépend donc pas seulement de l'équilibre de protonation des fonctions COOH des NTCs. De manière générale, dans une solution électrolytique non tamponnée en pH, une variation de pH se traduit également par une variation de conductivité ionique : par conséquent un capteur répondant à la fois au pH et à la conductivité ne peut pas apporter d'information pour analyser le pH d'une solution réelle. Il est à remarquer que dans beaucoup de publications portant sur la mesure de pH avec des NTCs, cette question est passée sous silence et les mesures de pH sont effectuées sans

travailler à conductivité variable. Ceci limite bien sûr fortement la portée d'une majorité d'articles publiés sur ce sujet.

Après cette constatation, nous avons étudié le comportement en fréquence d'une de nos structures métal/NTCs/métal, en procédant à des mesures d'impédances électrochimiques dans un montage à deux électrodes, avec des fréquences allant de 10 Hz à 100 kHz. Les réponses en fréquence du module $|Z|$ et de la phase $\arg(Z)$ de l'impédance complexe ont été mesurées, pour différents pH à conductivité constante, pour différentes conductivités à pH 3 constant et pour deux tensions entre électrodes ($V=0,2V$ et $V=1V$). Ces mesures ont montré qu'à $V=0,2V$ la sensibilité du capteur au pH et à la conductivité dépendent de la fréquence de mesure. Aux environs de 1 kHz, le module de $|Z|$ varie peu avec la conductivité, tandis qu'il répond de manière significative au pH dans une gamme allant de pH 3 à pH 10. A une fréquence de 30 kHz, $\arg(Z)$ ne répond pas aux variations de conductivité, et répond à des variations de pH allant de pH 5 à pH 10. Dans nos conditions de fabrication, il est donc possible d'identifier pour ces structures métal/NTCs/métal des paramètres de mesure leur conférant la capacité à mesurer le pH, sans que les mesures ne soient influencées par la conductivité de l'électrolyte. Le nombre de mesures effectuées est trop limité pour pouvoir en tirer des généralités. Il serait donc utile de poursuivre ce travail en testant la répétabilité des réponses au pH et à la conductivité. Pour mieux comprendre les mécanismes de réponse à la composition de l'électrolyte, et mieux évaluer la spécificité des structures, il s'agirait aussi de tester leur réponse électrique à la présence d'ions de taille et de valence variées, pour différentes densités de fonctions COOH à la surface des nanotubes. Enfin, et de manière plus large, on peut envisager de diversifier la nature des objets positionnés entre les électrodes par DEP : la science des matériaux nous permet d'envisager de tester des capteurs utilisant des NTCs comportant d'autres fonctions chimiques de surface, et toute sorte de nanofils fonctionnalisés ou non.

Annexe A Procédé de fabrication de microélectrodes

Les peignes d'électrodes présentés sur la Figure 3-7 (7) ont été fabriqués en suivant les étapes ci-dessous :

- Nettoyage du substrat de silicium oxydé par immersion pendant 10 min dans un bain d'acétone suivie de 10 min dans un bain d'isopropanol puis de 10 min de rinçage à l'eau déionisée.
- Pré-recuit sur une plaque chauffante 5 min à 150°C pour évaporer et éliminer tous produits volatiles.
- Etalement de la résine AZ5214E (Clariant, Cipeç) à l'aide d'un spin coater : vitesse : 5500 rpm // Accélération : 3000 m/s² // Durée : 30 s. Cette résine réversible est ici utilisée en résine positive.
- Recuit 1 min 30 s à 110°C afin de favoriser l'adhérence de la résine.
- Insolation de la plaque de silicium pour une durée de 8 s avec d'un aligneur à UV MJB4 ($\lambda = 450$ nm) (Suss Microtec). Le masque en verre 5'' contenant les motifs des électrodes a été fabriqué par la société photomask portal (Québec). Pendant cette étape, le masque est plaqué directement contre le substrat (mode contact) afin d'obtenir une bonne définition des motifs.
- Immersion de la plaque de silicium pendant 40 s dans un produit révélateur (AZ726 MIF) avant rinçage puis séchage avec un flux d'azote.
- Inspection du wafer au microscope optique afin de s'assurer que tous les motifs sont bien définis.
- Dépôt des couches métalliques (or ou titane) à l'aide d'un bâti d'évaporation assistée par canon à électrons Edwards.
- Etape de lift-off consistant à placer les échantillons dans un bain d'acétone (10 min), suivi d'un bain d'éthanol (10 min) puis d'un rinçage à l'eau DI (10 min). En cas de difficultés à ôter la résine, l'échantillon peut être plongé dans un bain à ultrasons pendant 5 min. Finalement, l'échantillon est séché avec un flux d'azote. A la fin de cette étape, 24 cellules d'électrodes sont obtenues sur chaque plaque de 4 pouces.

- La fabrication des systèmes d'électrodes étant achevée, il ne reste qu'à inspecter au microscope optique (Nikon ECLIPSE LV150) les motifs obtenus et vérifier à l'ohmmètre l'absence de court-circuit entre les deux réseaux d'électrodes en regard.
- Finalement, les différentes cellules sont séparées par clivage avant l'étape d'assemblage par DEP à l'aide d'une pointe diamant.

Annexe B Distribution de la cartographie des lignes de champ de champ

La valeur de « L » a été fixée en étudiant son impact sur la distribution de lignes de champ électrique à côté des pointes d'électrodes. Trois valeurs ont été étudié : 85 μm , 103 μm et 123 μm . La Figure C-1 montre les résultats issus de ce calcul. Nous pouvons remarquer que les lignes de champs n'ont subi aucune déformation.

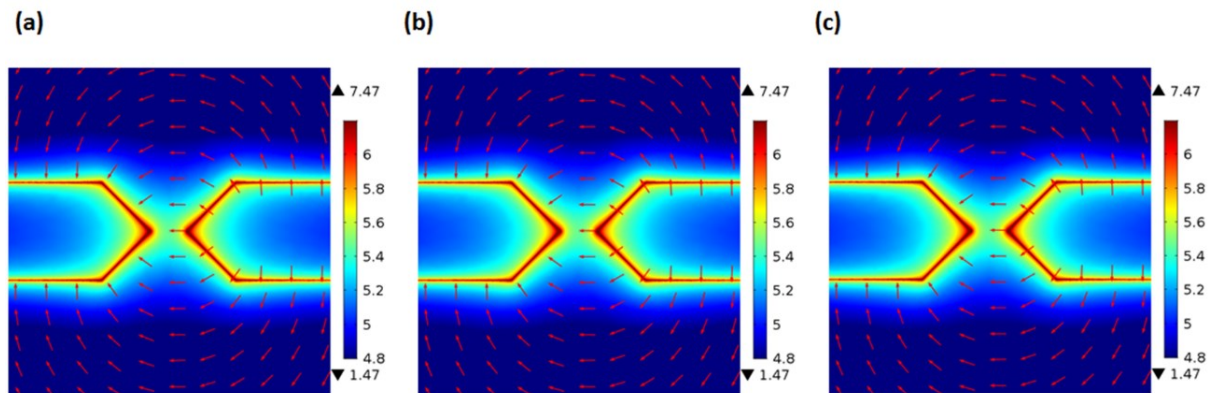


Figure C-1 : Comparaison de la cartographie des lignes de champ pour différentes valeurs de « L » :
(a) 85 μm (b) 103 μm (c) 123 μm

Annexe C Préparation de solutions à différentes valeurs de pH, à conductivité constante et inversement

Réactifs

- Acide citrique en poudre ($C_6H_8O_7$) (192.12 g/mol) (Sigma Aldrich, 27487-250-F, $\geq 99.5\%$).
- Phosphate de sodium dibasique (Na_2HPO_4 141.96 g/mol) (Sigma Aldrich, S0876-1KG, $\geq 99\%$).
- Solution tampon pH = 10 (Thermo Fisher Scientific Orion 910110).
- Eau ultrapure 18 M Ω -cm à partir du système de purification PURELAB ULTRA.
- Chlorure de sodium (NaCl) (58.44 g/mol) (Sigma Aldrich, $\geq 99.9\%$ CELLPURE®).

Méthode de préparation :

- Solutions à différentes valeurs de pH, à conductivité constante

Sept solutions tamponnées en pH avec une conductivité de 0.64 S/m ont été fabriquées de la manière suivante : deux solutions mères d'acide citrique $C_6H_8O_7$ et de phosphate de sodium dibasique Na_2HPO_4 ont été préparées en mélangeant respectivement 1.05 g de $C_6H_8O_7$ dans 10 ml d'eau ultrapure, et 7.1 g Na_2HPO_4 dans 100 ml d'eau ultrapure. Les deux solutions mères ont ensuite été mélangées dans différentes proportions pour fabriquer différentes solutions tamponnées en pH, pour des pH allant de 3 à 8. La conductivité de chaque solution tampon a été ajustée à 0.64 S/m par ajout de NaCl. Le pH final et la conductivité finale ont été contrôlés avec un pH mètre/conductimètre « Multi-parameter analyser » CONSORT C532. Les données sont résumées dans le tableau suivant :

<i>Volume de $C_6H_8O_7$ (mL)</i>	<i>Volume de Na_2HPO_4 (mL)</i>	<i>pH final mesuré</i>	<i>Conductivité finale mesurée (S/m)</i>
3.97	2.05	3	0.64
3.07	3.85	4	0.64
2.42	5.15	5	0.64
1.84	6.31	6	0.64
0.88	8.23	7	0.64
0.13	9.72	8	0.64

Le pouvoir tampon de ces mélanges opère sur une gamme allant de pH=3 à pH=8. Pour disposer d'une solution tamponnée à pH 10, nous avons utilisé une solution commerciale fournie par Sigma Aldrich. La conductivité de cette solution commerciale a également été ajustée à 0.64 S/m par ajout de NaCl et contrôlée par conductimétrie.

- Solutions à différentes valeurs de conductivité, à pH constant

Trois solutions de pH 3 avec des conductivités respectives de 0.18 S/m, 0.34 S/m et 0.64 S/m ont été préparées à partir des données du tableau ci-dessus. Les valeurs de la conductivité ont été ajustées par ajout de NaCl.

Liste des références

1. Velev OD, Gupta S. Materials fabricated by micro- and nanoparticle assembly - The challenging path from science to engineering. *Adv. Mater.* 2009:1897–1905.
2. Shi J, Cui T. Fabrication of indium resistors by layer-by-layer nanoassembly and microlithography techniques. *Solid. State. Electron.* 2003:2085–2088.
3. Colvin V, Schlamp M, Alivisatos A. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a Semiconducting Polymer. *nature.com.* 1994.
4. Luther JM, Law M, Beard MC, et al. Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films. *Nano Lett.* 2008:3488–3492.
5. Balasubramanian K, Burghard M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small.* 2005:180–192.
6. Li P, Martin CM, Yeung KK, Xue W. pH Sensors. *Biosensors.* 2011:23–35.
7. Lei J, Ju H. Nanotubes in biosensing. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology.* 2010:496–509.
8. Ramos A, Morgan H, Green NG, Castellanos A. Ac electrokinetics : a review of forces in microelectrode structures. *J. Phys. D Appl. Phys.* 1998:2338–2353.
9. Stokes P, Khondaker SI, Stokes P, Khondaker SI. Directed assembly of solution processed single-walled carbon nanotubes via dielectrophoresis : From aligned array to individual nanotube devices Directed assembly of solution processed single-walled carbon nanotubes via dielectrophoresis : From aligned ar. *Vacuum.* 2010:6–12.
10. Massey MK. Electrical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks Produced by Langmuir-Blodgett Deposition. *Thesis.* 2013;7(November).
11. Saifuddin N, et al. Carbon Nanotubes : A Review on Structure and Their Interaction with Proteins. *Hindawi Publ. Corp. J. Chem.* 2013;2013.
12. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991;354.
13. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature.* 1993:603–605.
14. Bethune DS, Kiang CH, de Vries MS, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature.* 1993:605–607.
15. Dirk M. Guldi and Nazario Martín. *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications.* 2010.
16. Bandaru PR. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007:1239–1267.
17. Purewal MS. Electron Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Int. J. Radiat. Biol.* 2008:90(6).

18. IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. 2014.
19. Armbruster DA, Pry T. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. *Clin. Biochem. Rev.* 2008;29 Suppl 1:S49-52.
20. Georges Asch et coll. *Les capteurs en instrumentation industrielle 7 ème édition*. 1983.
21. Cloarec J-P, Chevalier C, Genest J, et al. pH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces. *Nanotechnology*. 2016:295602.
22. Shobin LR, Manivannan S. Carbon nanotubes on paper: Flexible and disposable chemiresistors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2015:1178–1185.
23. Misra A. Carbon nanotubes and graphene-based chemical sensors. *Curr. Sci.* 2014;107(3):419–429.
24. Göpel W, Schierbaum KD. SnO₂ sensors: current status and future prospects. *Sensors Actuators B Chem.* 1995:1–12.
25. Ibrahim I, Bachmatiuk A, Warner JH, et al. CVD-grown horizontally aligned single-walled carbon nanotubes: Synthesis routes and growth mechanisms. *Small*. 2012:1973–1992.
26. Chen H, Roy A, Baek JB, et al. Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes for multifunctional applications. *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2010;70(3–6):63–91.
27. Joselevich E, Dai H, Liu J, Hata K, Windle AH. *Carbon Nanotube Synthesis and Organization*. 2008.
28. Tian B, Liang X, Xia J, et al. Carbon nanotube thin film transistors fabricated by an etching based manufacturing compatible process. *Nanoscale*. 2017:4388–4396.
29. Tian B, Liang X, Yan Q, et al. Wafer scale fabrication of carbon nanotube thin film transistors with high yield. 2016;34501.
30. AYADI Y. 3D Integration of single electron transistors in the back-end-of-line of 28 NM cmos technology for the development of ultra-low power sensors. 2016. (Thèse).
31. Liu J, Casavant MJ, Cox M, et al. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. *Chemical physics letters*. 1999:125–129.
32. Dimaki M, Bøggild P. Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study. *Nanotechnology*. 2004;15(8):1095–1102.
33. Oh J, Hart R, Capurro J, Noh H (Moses). Comprehensive analysis of particle motion under non-uniform AC electric fields in a microchannel. *Lab Chip*. 2009;9(1):62–78.
34. Ramos A, Morgan H, Green NG, Castellanos A. AC electric-field-induced fluid flow in microelectrodes. *J. Colloid Interface Sci.* 1999:420–422.
35. Yu H, Hermann S, Dong Z, et al. Controlling SWCNT assembling density by electrokinetics. *Sensors Actuators, A Phys.* 2013:36–42.
36. Oh J, Hart R, Capurro J, Noh HM. Comprehensive analysis of particle motion under non-uniform AC electric fields in a microchannel. *Lab Chip*. 2009;9(1):62–78.

37. Frenea-robin M. Micromanipulation de particules par dielectrophorese : application au rangement matriciel et au tri de cellules sur puce. 2003. (Thèse).
38. Benoit C. *Caractérisation Électrocinétique de cellules humaines*. 2015.
39. Ramos A, Morgan H, Green NG, Castellanos A. Ac electrokinetics: A review of forces in microelectrode structures. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1998;31(18):2338–2353.
40. Kim JE, Han CS. Use of dielectrophoresis in the fabrication of an AFM tip with a CNT. *Nanotechnology*. 2005:2245–2250.
41. Burg BR, Bianco V, Schneider J, et al. Electrokinetic framework of dielectrophoretic deposition devices Electrokinetic framework of dielectrophoretic deposition devices. *J. Appl. Phys.* 2010;124308.
42. Yang B, Yang Z, Zhao Z, Hu Y, Li J. The assembly of carbon nanotubes by dielectrophoresis: Insights into the dielectrophoretic nanotube–nanotube interactions. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 2014:117–122.
43. A Kashefian N, Nojeh A. Effect of solution conductivity and electrode shape on the deposition of carbon nanotubes from solution using dielectrophoresis. *Nanotechnology*. 2012:495606.
44. Shekhar S, Stokes P, Khondaker SI. Ultra-high density alignment of carbon nanotubes array by dielectrophoresis. *ACS Nano*. 2011:1739–1746.
45. Li P, Xue W. Selective deposition and alignment of single-walled carbon nanotubes assisted by dielectrophoresis: from thin films to individual nanotubes. *Nanoscale Res. Lett.* 2010:1072–8.
46. Islam MR. Recent progress in parallel fabrication of individual single walled carbon nanotube devices using dielectrophoresis. 2014:1–24.
47. Vijayaraghavan A, Blatt S, Weissenberger D, et al. Ultra-large-scale directed assembly of single-walled carbon nanotube devices. *Nano Lett.* 2007:1556–1560.
48. Seichepine F, Salomon S, Collet M, et al. A combination of capillary and dielectrophoresis-driven assembly methods for wafer scale integration of carbon-nanotube-based nanocarpet. *Nanotechnology*. 2012:95303.
49. Zhang T, Mubeen S, Myung N V, Deshusses MA. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. *Nanotechnology*. 2008;19.
50. Kong J, Franklin NR, Zhou C. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science*. 2000:622–625.
51. Cao A, Sudhölter EJR, de Smet LCPM. Silicon nanowire-based devices for gas-phase sensing. *Sensors*. 2014:245–271.
52. Bergveld Em IP (University of T. ISFET , Theory and Practice. *IEEE Sens. Conf. Toronto*. 2003:1–26.
53. Li P, Martin CM, Yeung KK, Xue W. Dielectrophoresis aligned single-walled carbon nanotubes as ph ensors. *Biosensors*. 2011:23–35.

54. Gou P, Kraut ND, Feigel IM, et al. Carbon Nanotube Chemiresistor for Wireless pH Sensing. *Sci. Rep.* 2015:4468.
55. Mehrotra P. Biosensors and their applications - A review. *J. Oral Biol. Craniofacial Res.* 2016:153–159.
56. Chen RJ, Bangsaruntip S, Drouvalakis KA, et al. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes for highly specific electronic biosensors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2003:4984–9.
57. Besteman K, Lee JO, Wiertz FGM, Heering HA, Dekker C. Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Lett.* 2003;3(6):727–730.
58. Star A, Gabriel JCP, Bradley K, Grüner G. Electronic detection of specific protein binding using nanotube FET devices. *Nano Lett.* 2003:459–463.
59. Heller I JAMMJMEDLSG, Dekker C. Identifying the mechanism of sensing using carbon nanotube transistors. *Nano Lett.* 2008:591.
60. Cui Y, Wei Q, Park H, Lieber CM. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science.* 2001:1289–1292.
61. Patolsky F, Zheng G, Hayden O, et al. Electrical detection of single viruses. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2004:14017–22.
62. Hywel Morgan, Nicolas G Green. *AC Electrokinetics: colloids and nanoparticles.* 2003.
63. Singh S. Study the temperature dependence of resistance of a semiconductor (Four probe method). *Instrument.* 2012.
64. Dimaki M, Bøggild P. Frequency dependence of the structure and electrical behaviour of carbon nanotube networks assembled by dielectrophoresis. *Nanotechnology.* 2005;759:759–763.
65. Krupke R, Hennrich F, Kappes MM, Lo H. Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* 2004:1395–1399.
66. Lim SC, Jang JH, Bae DJ, et al. Contact resistance between metal and carbon nanotube interconnects: Effect of work function and wettability. *Appl. Phys. Lett.* 2009;95(26).
67. Krupke R, Hennrich F, Weber HB, Kappes MM, Löhneysen H V. Simultaneous deposition of metallic bundles of single-walled carbon nanotubes using ac-dielectrophoresis. *Nano Lett.* 2003:1019–1023.
68. Yu A, Bekyarova E, Itkis ME, et al. Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2006:9902–9908.
69. Burg BR, Schneider J, Bianco V, Schirmer NC, Poulidakos D. Selective parallel integration of individual metallic single-walled carbon nanotubes from heterogeneous solutions. *Langmuir.* 2010:10419–10424.
70. Chen DF, Du H. Simulation studies on electrothermal fluid flow induced in a dielectrophoretic microelectrode system. *J. Micromechanics Microengineering.* 2006:2411–2419.
71. Naieni AK, Nojeh A. Microelectronic Engineering Dielectrophoretic deposition of carbon

nanotubes : The role of field frequency and its dependence on solution conductivity. *Microelectron. Eng.* 2013:26–30.

72. Lee J, Kim J, Won H, et al. Bias modulated highly sensitive NO₂ gas detection using carbon nanotubes. *Carbon N. Y.* 2008:628–631.

73. Dong L, Chirayos V, Bush J, et al. Floating-potential dielectrophoresis-controlled fabrication of single-carbon-nanotube transistors and their electrical properties. *J. Phys. Chem. B.* 2005:13148–13153.

74. Ranjan N, Mertig M. Dielectrophoretically assembled carbon nanotube-metal hybrid structures with reduced contact resistance. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 2008;245(10):2311–2314.

75. Zhong G, Xie R, Yang J, Robertson J. Single-step CVD growth of high-density carbon nanotube forests on metallic Ti coatings through catalyst engineering. *Carbon N. Y.* 2014:680–687.

76. Kong J, Zhou C, Morpurgo, et al. Synthesis, integration, and electrical properties of individual single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. A-Materials Sci. & Process.* 1999:305–308.

77. Takeda S, Nakamura M, Ishii A, et al. A pH sensor based on electric properties of nanotubes on a glass substrate. *Nanoscale Res. Lett.* 2007:207–212.

78. Lee D, Cui T. pH-dependent conductance behaviors of layer-by-layer self-assembled carboxylated carbon nanotube multilayer thin-film sensors. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2009:842.

79. Xue W, Liu Y, Cui T. High-mobility transistors based on nanoassembled carbon nanotube semiconducting layer and SiO₂nanoparticle dielectric layer. *Appl. Phys. Lett.* 2006;89(16):1–4.

80. Krupke R, Hennrich F, Lohneysen H, Kappes M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science.* 2003:344.

81. Back JH, Shim M. pH-dependent electron-transport properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* 2006:23736–23741.